Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos
Fakultetas

RETŲJŲ ELEMENTŲ
KOKYBINIS ANALIZIS

Parašė
FILYPAS BUTKEVIČIUS
Neorganinės ir Analitinės Chemijos e. o. Profesorius

Tekste 2 fig.

Kaunas ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ 1931

Vytauto Didžiojo Universiteto Matematikos-Gamtos
Fakultetas

RETŲJŲ ELEMENTŲ
KOKYBINIS ANALIZIS

Parašė
FILYPAS BUTKEVIČIUS
Neorganinės ir Analitinės Chemijos e. o. Profesorius

Tekste 2 fig.

Kaunas .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. .·. 1931

„Šviesos“ sp., Kaunas, Jakšto g-vė, 2.

PRATARTIS.

Gyvenamuoju laiku daugelis taip vadinamųjų retųjų elementų įgauna labai didelės reikšmės technologijai ir grynam mokslui; antra vertus, dabar paaiškėjo, jog kai kurių „retųjų“ elementų pasitaiko žemės plutoj, palyginti, gana daug. Taigi, kalbamieji elementai negali būti išleidžiami iš bendro analizio kurso. Tačiau, suprantamas dalykas, įvedus visus žinomus mums elementus į analizuojamąjį mišinį, susidarytų labai paini sistema. Todėl šiame veikale pasitenkinta tik tais elementais, kurie arba yra ypatingai svarbūs, arba nedaug tekomplikuoja analizio eigą — čia nagrinėjami tik selenas, teluris, platina, volframas, molibdenas, vanadis, uranas, titanas, cirkonis, berilis ir ceris; be to, čia dėstoma analizio eiga, esant sakytų elementų drauge su visais tais elementais, kurie yra tilpę mano „Elementarinio kokybinio analizio“ kurse*.

Laikau savo malonia pareiga pareikšti ir šioj vietoj širdingos padėkos žodį ponui profesoriui Pranui Dovydaičiui, žiūrėjusiam veikalo kalbą.

F. Butkevičius.

Kaunas, 1931.

---

* Elementarinis kokybinis analizis. Kaunas, 1929. Sakytas kursas tekste sutrumpintai pažymimas ženklais: E. K. A.

TURINYS.

PIRMOJI DALIS.

Retųjų elementų reakcijos.

ANTROJI DALIS.

Sistemingojo analizio eiga.

III Skyrius. — Aukso grupė (Au, Hg, Pt). Likusi netirpi substancija:

PIRMOJI DALIS.

RETŲJŲ ELEMENTŲ REAKCIJOS.

Selenas—Se.

§ 1. Palaidas selenas duodasi karštos azoto rūgšties tirpinamas — pasidaro seleno 2-oksido -SeO_2 ir hidroselenito-H_2SeO_3.

Hidroselenitas, hidrochlorato-$HClO_3$ veikiamas, duodasi paverčiamas hidroselenatu-H_2SeO_4. Selenitai (Na_2SeO_3, K_2SeO_3 ir t.t.) duodasi, bendrai imant, paverčiami selenatais; taip, antai, paveikus selenitus chloru šarmingame tarpe, gaunama selenatų.

SELENITŲ REAKCIJOS.

§ 2. Hidroselenitas-H_2SeO_3 yra silpna rūgštis — silpnesnė negu H_2SO_3; taigi, ji menkai tedisocijuoja į jonus $\overset{+}{H}$, $H\overset{-}{SeO_3}$ ir pagaliau $\overset{--}{SeO_3}$, o jos druskos, t.y. metalų selenitai duodasi vandens hidrolizuojamos.

§ 3. **Šarmų veikimas.** — Šarmai (NaOH, KOH) neišskiria nuosėdų iš seleno 2-oksido, event. hidroselenito-H_2SeO_3, tirpalų, jeigu tik šarmų būtų pridėta tiek, kiek reikia normaliems selenitams (Na_2SeO_3, K_2SeO_3) susidaryti[1].

Pastaba: Kitų metalų selenitai daugiausia menkai tetirpsta vandeny, bet ištirpsta rūgštyse.

---

[1] Natrio ir kalio selenitai-$NaHSeO_3$, $KHSeO_3$ jau menkiau tetirpsta vandeny.

§ 4. **Hidrohaloididų veikimas.** — (i) Konc. HCl ir konc. HBr iš dalies paverčia hidroselenitą-H_2SeO_3, event. seleno 2-oksidą-SeO_2, seleno haloididais-$SeCl_4$, $SeBr_4$. Taip, antai:

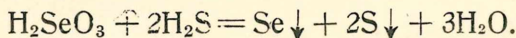


$$H_2SeO_3 + 4HCl \rightleftarrows SeCl_4 + 3H_2O.$$

Pastaba. — Pusiausviros stovis pareina čia nuo rūgšties (HCl, HBr) koncentracijos: esant bent kiek daugiau vandens, reakcija nukrypsta apatinio iešmelio link (į kairę pusę). O koncentruotuose druskos rūgšties-HCl ir dar labiau hidrobromido-HBr tirpaluose esti tiek seleno haloidido, jog virinant tokius tirpalus galima visai išlakdinti seleno 4-chloridas -$SeCl_4$, o ypač seleno 4-bromidas - $SeBr_4$.

(ii) Hidrojodidas (HCl + KJ) išskiria palaido seleno nuosėdas ir atpalaiduoja jodą-J_2 net ir šaltame mišiny.

§ 5. **Hidrosulfido veikimas.** — Hidrosulfidas-H_2S išskiria iš parūgštintų tirpalų geltonas nuosėdas:

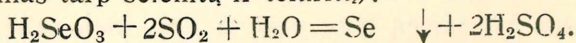


$$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O.$$

Nuosėdos tirpsta amonio ir šarmingųjų metalų sulfidų tirpaluose.

§ 6. **Reduktorių veikimas.** — Reduktoriai išskiria palaidą seleną. Taip, antai:

(i) Sieros 2-oksidas-SO_2 išskiria iš rūgščių tirpalų raudonas palaido seleno nuosėdas. Reakcija vyksta net ir šaltuose[2] ar stipriai parūgštintuose druskos rūgštimi tirpaluose (skirtumas tarp selenitų ir teluritų):

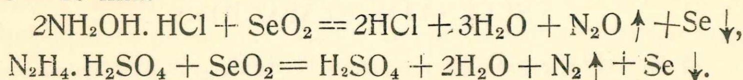


$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4.$$

[2] Virimo temperatūroj reakcija vyksta daug greičiau, tačiau tuomet kyla pavojus, kad susidaręs pirmoje reakcijos stadijoj seleno chloridas-Se_2Cl_2 išeis garais; antra vertus, virinant druskos rūgšties tirpalą, rūgšties koncentracija gali sumažėti iki 20%, o tuomet gali eiti į nuosėdas ir Te.

Mišinį virinant ilgesnį laiką, nuosėdos įgauna pilkai juodą spalvą.

(ii) Hidroksilaminas ir hidrazinas išskiria iš rūgščių selenito tirpalų raudonas palaido seleno nuosėdas. Šaltame mišiny reakcija tevyksta lėtai; o karštame — daug greičiau, būtent, reakcija čia įvyksta beveik visai iki galo per 5—10 min.



$$2NH_2OH.HCl + SeO_2 = 2HCl + 3H_2O + N_2O \uparrow + Se \downarrow,$$

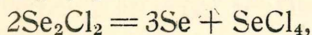
$$N_2H_4.H_2SO_4 + SeO_2 = H_2SO_4 + 2H_2O + N_2 \uparrow + Se \downarrow.$$

Reakcijos jautrumas. — Dar mažesni, negu 0,5 mgr, seleno kiekiai gali čia duoti ryškių nuosėdų tiek sieros 2-oksido, tiek hidroksilamino bei hidrazino poveikiu.

(iii) Alavo 2-chloridas, titano 3-chloridas išskiria palaido seleno nuosėdas net ir šaltame mišiny.

§ 7. **Telurio atskyrimas nuo seleno.** — Teluriui nuo seleno atskirti galima pasinaudoti SO_2-reakcija. Operacijai tinkamai atlikti reikia, kad tiriamoji medžiaga būtų ištirpinta konc. druskos rūgšty, pridedant jos tiek, kad bendra druskos rūgšties koncentracija nebūtų mažesnė, kaip 28%; toliau svarbu, kad temperatūra būtų ne aukštesnė, kaip 30°C ir kad SO_2 dujų būtų prileista daug. Selenas bus tuomet nuosėdose.

Pastaba. — Aukštoj temperatūroj ir mažam SO_2 kiekiui esant, pasidaro seleno chloridas-Se_2Cl_2; toliau šildant dirbamąjį mišinį, įvyksta skilimas:



$$2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4,$$

tačiau selenas, seleno 4-chlorido veikiamas, pasilieka tirpale.

§ 8. **Reakcija su kodeinu.** — Ištirpintas koncentruotoj sieros rūgšty[3] kodeino fosfatas, suleistas su selenito tirpalo keletu lašų, nusidažo žalia spalva.

[3] Rūgšties koncentracija neturi būti didesnė, kaip 75%.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija duoda ryškių nurodymų dar ir tąsyk, jei SeO_2 koncentracija tesiekia tik 0,00005%.

Pastaba. — Trivalentė geležis ir kitos oksiduojančios substancijos kenkia šiai reakcijai. Pentavalentis arsenikas mažina reakcijos jautrumą.

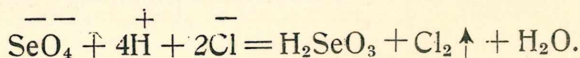
SELENATŲ REAKCIJOS.

§ 9. Hidroselenatas-H_2SeO_4 yra gana stipri rūgštis; taigi, ji gana gerai disocijuoja į jonus $\overset{+}{H}$, $H\overset{-}{SeO_4}$ ir pagaliau $\overset{--}{SeO_4}$. Chemijos savybėmis ji yra kiek panaši į sieros rūgštį; taip, antai, jos bario druska-$BaSeO_4$ menkai tetirpsta šaltose praskiestose rūgštyse.

§ **10. Šarmų veikimas.** — Šarmai (NaOH, KOH) neišskiria nuosėdų iš seleno rūgšties-H_2SeO_4 tirpalų — natrio, kalio selenatai yra tirpūs junginiai.

Pastaba. — Kai-kurių metalų selenatai, sakysime, bario selenatas-$BaSeO_4$, netirpsta vandeny ir praskiestose šaltose rūgštyse, tačiau virimo temperatūroj jie duodasi druskos rūgšties redukuojami ir tuomet ištirpsta.

§ **11. Hidrohaloididų veikimas.** — Hidrochloridas-HCl ir hidrobromidas-HBr redukuoja virimo temperatūroj selenatus iki hidroselenito-H_2SeO_3 ir kartu su šiuomi išskiria palaidus haloidus (Cl_2, Br_2); taip, antai:



$$\overset{--}{SeO_4} + 4\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl} = H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow + H_2O.$$

§ **12. Hidrosulfido veikimas.** — Nebeišskiria iš selenatų tirpalo palaido seleno. Nuosėdų čia gali susidaryti tik tuomet, jei selenatų tirpalas būtų, prieš paveikus jį hidrosulfidu, gerai pavirintas drauge su konc. druskos rūgštimi (selenatams redukuoti iki selenitų).

§ 13. **Reduktorių veikimas.** — Tokie, antai, reduktoriai, kaip sieros 2-oksidas, hidroksilaminas neberedukuoja selenatų[4]. Tačiau hidrazinas sieros rūgšties tirpale gali virimo temperatūroj redukuoti selenatus iki palaido seleno (skirtumas tarp selenatų ir teluratų).

§ 14. **Sausos reakcijos.** — (i) Sausi seleno junginiai, kaitinami drauge su soda ant anglies, padaro ant anglies družną pilką inkrustaciją ir leidžia charakteringą supuvusiųjų ridikų kvapą.

(ii) Sausi seleno junginiai, kaitinami redukcijos liepsnoj ant sodos-anglies šipulėlio, duoda natrio selenidą-Na_2Se; padėjus dabar gautąją masę ant sidabro plokštelės (event. monetos) ir suvilgius vandeniu, atsiranda juoda dėmė. Natrio selenidas, druskos rūgštimi apipiltas, paleidžia blogą kvapą — pasidaro H_2Te.

(iii) Tiriamąją sausą substanciją lydo kaitinamame mėgintuvėly drauge su soda ir kalio nitratu. Ataušintą lydinį susmulkina ir labai stropiai sumaišo su sausu amonio chloridu. Dabar visą mišinį perkelia į sausą švarų kaitinamąjį mėgintuvėlį ir šildo, kad amonio chloridas sudarytų sublimatą ant sienelių. Seleno esant, šis sublimatas turi juodą spalvą, kuri ilgainiui virsta raudona.

[4] Suprantamas dalykas, kad, druskos rūgšties esant, redukcija čia gali įvykti: virimo temperatūroj selenatai, druskos rūgšties veikiami, duodasi redukuojami iki selenitų, o pastarieji jau veikia sieros 2-oksidą ir hidroksilaminą (žiūr. § 6).

Teluris—Te.

§ 15. Palaidas teluris duodasi karštos azoto rūgšties tirpinamas — pasidaro hidrotelurito-H_2TeO_3,, telurio 2-oksido-TeO_2 ir telurio oksinitrato[5].

Lydant 4-valenčio telurio junginius su kalio nitratu, kalio chloratu, arba virinant juos su H_2O_2 šarmingame tirpale, gaunama teluratų ($Na_2H_4TeO_6$, $K_2H_4TeO_6$ ir t.t.)

TELURITŲ REAKCIJOS.

§ 16. Hidroteluritas-H_2TeO_3 yra labai silpna rūgštis; teluritai duodasi smarkiai hidrolizuojami — vandens poveikiu gali net išsiskirti TeO_2 nuosėdos[6].

§ 17. **Šarmų veikimas.** — Suleidus telurio 2-oksido tirpalą su šarmais, nuosėdų nepasidaro, jeigu tik šarmų būtų pridėta tiek, kiek tai atatinka normalius teluritus (Na_2TeO_3, K_2TeO_3).

Pastaba. — Kitų metalų teluritai menkai, bendrai imant, tetirpsta vandeny, bet ištirpsta rūgštyse.

§ 18. **Hidrosulfido veikimas.** — Hidrosulfidas išskiria iš parūgštintų telurito tirpalų iš pradžių raudonas, paskui rusvas nuosėdas-TeS_2[7]. Mišinį virinant, nuosėdos ilgainiui įgauna tamsios spalvos — atsiranda palaidų telurio ir sieros.

Nuosėdų tirpingumas. — (i) Nuosėdos ištirpsta amonio sulfide.

(ii) Konc. azoto rūgštis, aqua regia taip pat tirpina kalbamąsias nuosėdas, veikdami jas kaipo oksidatoriai.

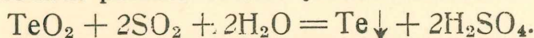
---

[5] Taip, antai, žinomas yra junginys $Te_2O_3(OH)NO_3$.

[6] TeO_2, H_2TeO_3 netirpsta vandeny.

[7] Skirtumas tarp telurio ir seleno.

§ 19. **Sieros 2-oksido veikimas.** — Tirpalo virimo temperatūroj išskiria palaido telurio juodas nuosėdas:



$$TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Te\downarrow + 2H_2SO_4.$$

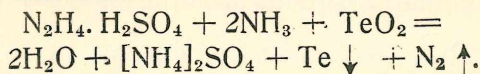
P a s t a b a. — (i) Aukštajai druskos rūgšties koncentracijai esant, palaido telurio visai nepasidaro[8]; antra vertus, jei druskos rūgšties koncentracija būtų mažesnė, negu I-N, redukcijos reakcija tevyksta labai lėtai. G e r i a u s i a i t i n k a č i a 2 - N — 3 - N druskos rūgštis. Reikia pažymėti, kad, ir tinkamajai druskos rūgšties koncentracijai esant, reakcija įvyksta iki galo, tik virinant dirbamąjį mišinį ne mažiau, kaip 15 minučių[9].

(ii) Jei pridėtume dar kalio jodido, kalbamoji reakcija įvyksta ūmai, net ir paprastoj temperatūroj. KJ veikia čia kaip katalizatorius: iš pradžių, turi būti, pasidaro čia TeJ_4 arba

— —
$[TeJ_6]$, kurie jau labai pigiai duodasi redukuojami.

R e k c i j o s j a u t r u m a s. — Dar esant telurio 0,5 mgr., reakcija duoda ryškių nuosėdų.

§ 20. **Reakcija su hidrazinu.** — Sieros rūgštimi parūgštintame tirpale hidrazinas visai menkai teberedukuoja telurio junginius; daug geriau įvyksta čia redukcija, jei būtų pridėta šarmų, event. amoniako:



$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 2NH_3 + TeO_2 =$$
$$2H_2O + [NH_4]_2SO_4 + Te\downarrow + N_2\uparrow.$$

Šiuo pasinaudojant kartais galima pigiai pažinti selenas ir teluris, esant jiems drauge.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — (i) Tiriamojo tirpalo 2 ccm suleidžia su konc. sieros rūgšties 3 lašais, paskui pridėda hidrazino sulfato keletą grūdelių ir visa virina. S e l e n o e s a n t, a t s i r a n d a i š p r a d ž i ų r a u d o n a s p a l v a.

---

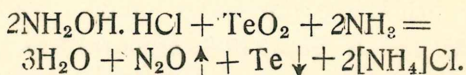
[8] Skirtumas tarp telurio ir seleno

[9] Iš sieros rūgštimi parūgštintų tirpalų sieros 2-oksidas nebeišskiria palaido telurio nuosėdų (skirtumas tarp telurio ir seleno).

P a s t a b a. — Palaidos druskos rūgšties esant, teluris gali čia išsiskirti rusvų nuosėdų pavidalu.

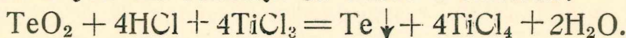
(ii) Anksčiau gautąjį mišinį filtruoja, seleno nuosėdoms atskirti. Filtrato 1 ccm suleidžia su konc. amoniako 1 ccm ir keletu grūdelių hidrazino sulfato ir visa virina. T e l u r i o e s a n t, a t s i r a n d a d a r r y š k i j u o d a i r u s v a s p a l v a.

§ 21. **Reakcija su hidroksilaminu.** — Reakcija eina čia panašiu būdu, kaip ir su hidrazino sulfatu: rūgščiame tarpe redukcija nebevyksta, o tik amoniako tirpale virimo temperatūroj:



$$2NH_2OH.HCl + TeO_2 + 2NH_3 = 3H_2O + N_2O\uparrow + Te\downarrow + 2[NH_4]Cl.$$

§ 22. **Reakcija su alavo 2-chloridu, titano 3-chloridu.** — Tuojau pasidaro juodai rusvų palaido telurio nuosėdų. Ypač pažymėtina yra čia reakcija su titano 3-chloridu:



$$TeO_2 + 4HCl + 4TiCl_3 = Te\downarrow + 4TiCl_4 + 2H_2O.$$

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Suleidžia tiriamojo tirpalo 1 ccm su konc. druskos rūgšties 5 ccm ir pagaliau su titano 3-chlorido[10] 2—3 ccm, ir visa šildo. Telurio esant ne mažiau, kaip 0,05 mgr, atsiranda juodų drumzlių.

P a s t a b a. — Au, Pt, Se duodasi alavo 2-chlorido ir titano 3-chlorido redukuojami; be to, reakcijai su titano 3-chloridu kliudo dar ir Cu.

TELURATAI.

§ 23. H i d r o t e l u r a t a s, arba telurio rūgštis-H_6TeO_6, yra labai s i l p n a rūgštis, tačiau aukštesnėje temperatūroje ji gali virsti polirūgštimi; politelurio rūgštis jau menkiau tetirpsta.

---

[10] Čia vartojamas yra 20% titano 3-chlorido tirpalas druskos rūgšty (3-N).

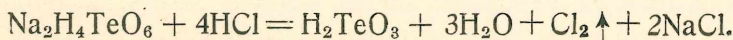
Metalų teluratai būna normalūs, kaip, antai: $Na_2H_4TeO_6$; PbH_4TeO_6 ir t.t, arba politeluratai, kaip, antai: $Na_2Te_4O_{13}$ ir t.t. Normalūs teluratai, kaipo labai silpnos rūgšties druskos, duodasi vandens hidrolizuojami ir rodo vandeny šarmingą reakciją. Politeluratai jau mažiau tesiduoda hidrolizuojami, nes politelurio rūgštys jau yra stipresnės.

§ 24. **Šarmų veikimas.** — Nebeišskiria nuosėdų iš telurio rūgšties tirpalo, kadangi šarmingųjų metalų teluratai $Na_2H_4TeO_6$, $K_2H_4TeO_6$ yra tirpūs junginiai.

P a s t a b a. — Kai kurių kitų metalų teluratai, kaip, antai, PbH_4TeO_4 yra netirpūs junginiai.

§ 25. **Rūgščių veikimas.** — (i) Konc. azoto rūgštis išskiria iš telurio tirpalų bespalves telurio rūgšties-H_6TeO_6 nuosėdas, kurios ištirpsta prask. azoto rūgšty ir vandeny (jeigu tik nebuvo kaitinamos).

(ii) Šalta konc. druskos rūgštis neišskiria nuosėdų; mišinį virinant atsiranda palaido chloro:



$$Na_2H_4TeO_6 + 4HCl = H_2TeO_3 + 3H_2O + Cl_2\uparrow + 2NaCl.$$

§ 26. **Hidrosulfido veikimas.** — Iš šaltų tirpalų nuosėdų nebeišskiria, o karštuose tirpaluose reakcija vyksta panašiu keliu, kaip ir su teluritais (žiūr. § 18).

§ 27. **Reduktorių veikimas.** — Sieros 2-oksidas, hidrazinas, hidroksilaminas, alavo 2-chloridas, titano 3-chloridas veikia čia panašiu būdu, kaip ir su teluritais (žiūr. §§ 19, 20, 21, 22).

§ 28. **Sausos reakcijos.** — (i) S a u s i t e l u r i o j u n g i n i a i, kaitinami drauge su soda ant anglies, duodasi redukuojami iki palaido telurio, kuris, kaitinamas oksidacijos liepsnoj, duoda baltą telurio 2-oksido inkrustaciją.

(ii) S a u s i t e l u r i o j u n g i n i a i, kaitinami redukcijos liepsnoj ant sodos-anglies šipulėlio, duoda natrio teluridą-

Na_2Te; padėjus dabar gautąją masę ant sidabro plokštelės (event. monetos) ir, suvilgius vandeniu, atsiranda juoda dėmė. Natrio teluridas, druskos rūgštimi apipiltas, paleidžia blogą kvapą — pasidaro H_2Te.

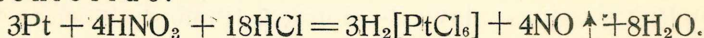
(iii) Sausi telurio junginiai (rūdys), švelniai šildomi drauge su konc. H_2SO_4, duoda raudoną nudažymą.

Platina—Pt.

§ 29. Metalinė platina netirpsta mineralinėse rūgštyse, bet ištirpsta karališkame vandeny (aqua regia); paskui platina ištirpsta kalio chlorato-$KClO_3$ ir konc. druskos rūgšties mišiny; pagaliau labai susmulkinta metalinė platina (naujai pagaminta) ištirpsta chloro vandeny ar druskos rūgšties ir hidroperoksido mišiny.

Svarbu pažymėti, jog aukštoje temperatūroje metalinė platina duodasi veikiama: šarmų, cianidų, sieros šarmingame tarpe, natrio peroksido[11], arseniko, anglies (ypač Bunsen'o degyklos liepsnos redukcijos zonoj); be to, metalų daugelis gali gana greitai susilydyti su platina.

Platinai ištirpstant karališkame vandeny (aqua regia), atsiranda kompleksinio junginio — hidro-platinos heksachlorido:



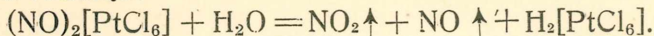
$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$

Drauge su šiuomi atsiranda dar nitroso-platinos heksachlorido-$(NO)_2[PtCl_6]$.

Pastaba.—Nitroso-platinos heksachlorido-$(NO)_2[PtCl_6]$ susidarymas gali duoti analizy tam tikrų komplikacijų, nes

[11] Paveikus metalinę platiną natrio peroksido lydiniu ir paskui išplovus visa vandeniu, atsiranda geltonų miltelių -$Pt_2O_3 . 3H_2O$, kurie visai menkai tesiduoda karštos konc. druskos rūgšties vekiami; karališkasis vanduo (aqua regia) tik iš lėto tetirpina šiuos geltonus miltelius.

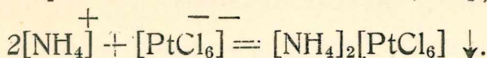
tuomet sunkiau yra gauti charakteringų platinai $K_2[PtCl_6]$ ir $[NH_4]_2[PtCl_6]$ nuosėdų; taigi, $(NO)_2[PtCl_6]$ yra kenksmingas junginys. Kad suardytų šį junginį, visą darbamąjį mišinį pakaitomis garina tai su vandeniu, tai su konc. druskos rūgštimi; įvyksta reakcija:



$$(NO)_2[PtCl_6] + H_2O = NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2[PtCl_6].$$

§ 30. Analitinėse operacijose daugiausia pasitaiko 4-valentė platina, nes 2-valentė platina čia gana pigiai duodasi paverčiama 4-valente. Taip, antai, nedideli 2-valentės platinos kiekiai pasidaro, ištirpinant metalinę platiną karališkame vandeny ir gautąjį tirpalą paskui pakartotinai garinant su druskos rūgštimi ir su vandeniu: dirbamoji substancija įgauna rusvą spalvą dėl pasidariusio hidro-platinos tetrachlorido pėdsakų[12]; tačiau paleidus chloro truputį ir paskui palaikius visa ant vandens pirties, rusva spalva čia pranyksta, nes hidro-platinos tetrachloridas pavirsta hidro-platinos heksachloridu.

§ 31. **Amonio chlorido, kalio chlorido veikimas.** — Kalbamųjų reagentų veikiami koncentruotieji tirpalai išskiria citrinos spalvos kristalines nuosėdas; taip, antai:



$$2[\overset{+}{NH_4}] + [\overset{--}{PtCl_6}] = [NH_4]_2[PtCl_6]\downarrow.$$

Nuosėdų tirpingumas. — (i) Vandens 100 ccm ištirpsta: kalio platinos heksachlorido-$K_2[PtCl_6]$ 0,74 gr. 20°C ir amonio platinos heksachlorido-$[NH_4]_2[PtCl_6]$ 0,66 gr. 15°C.

(ii) Labai menkai tetirpsta alkoholy, nors ir praskiestam iki 50%.

Reakcijos atlikimas. — Išgarina ant vandens pirties tiriamosios substancijos druskos rūgšties tirpalą beveik sausai ir geltonas ar rusvai geltonas liekanas[13] perkelia į mažą tiglį, pavartodami perkeliamai operacijai vandens ne dau-

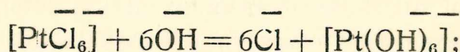
[12] Hidro-platinos heksachlorido tirpalas yra geltonos spalvos.

[13] Jei liekanos būtų bespalvės, tai rodytų nėsant čia didesnių, negu 0,2 mgr, platinos kiekių.

giau, negu 1 ccm. Į gautąjį tuo būdu tirpalą deda smulkių amonio chlorido miltelių tiek, kiek jų gali ištirpti, kai mišinys bus stropiai maišomas. Dabar visa gerai aušina (sakysime, įstatant tiglį į ledo vandenį) ir laiko pusvalandį. Geltonos kristalinės nuosėdos rodys platinos esant.

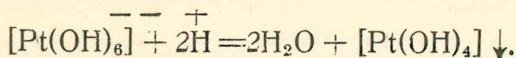
Jautrumas. — Dar platinos 0,3 mgr esant, reakcijos sąlygomis atsiranda kristalinių (nors ir smulkių) geltonų nuosėdų.

§ 32. **Šarmų veikimas.** — Šarmų perteklius suardo $[PtCl_6]^{--}$ jonus:



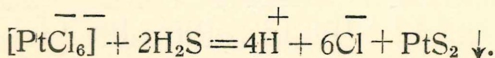
$$[PtCl_6]^{--} + 6OH^{-} = 6Cl^{-} + [Pt(OH)_6]^{--};$$

ryšiumi su šiuo dirbamojo tirpalo geltona spalva beveik visai pranyksta. Atsargiai parūgštinant (acto rūgštimi) tokius tirpalus, pasidaro baltų nuosėdų:



$$[Pt(OH)_6]^{--} + 2H^{+} = 2H_2O + [Pt(OH)_4]\downarrow.$$

§ 33. **Hidrosulfido veikimas.** — Išskiria iš karštų platinos tirpalų tamsiai rausvas nuosėdas:



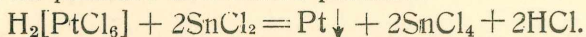
$$[PtCl_6]^{--} + 2H_2S = 4H^{+} + 6Cl^{-} + PtS_2\downarrow.$$

Pastaba. — H_2S gali veikti ir netirpius platinos junginius. Taip, antai, palaikius H_2S-vandeny 10—12 valandų platinos oksido geltonus miltelius (žiūr. § 29), atsiranda juodų platinos sulfido nuosėdų, kurios jau daug geriau ištirpsta karališkam vandeny, negu sakytas platinos oksidas.

Nuosėdų tirpingumas. — Ištirpsta karališkam vandeny; be to, jos, nors ir iš dalies, gali tirpti šarmingųjų metalų ir amonio polisulfiduose, susidarant raudonai rusvos spalvos tiodruskėms (įvairios sudėties).

[14] Kai kurių autorių nuomone (žiūr. Mikrochemie VIII, 1930, 272), čia pasidaro ne palaidos platinos, bet platinos stanato.

§ 34. **Alavo 2-chlorido veikimas.** — Redukuoja platinos junginius iki palaidos koloidalios platinos:



$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = Pt\downarrow + 2SnCl_4 + 2HCl.$$

Išsiskyrusi čia platina duodasi koloidalios alavo rūgšties adsorbuojama — susidaro „platinos purpuras", analogiškas „Cassius'o purpurui".

Reakcijos jautrumas. — Dar esant platinos 0,05 mgr tirpalo 1 ccm, atsiranda oranžinė spalva, kuri, dirbamam mišiniui pastovėjus keletą minučių, darosi ryškesnė (daugiau rausva); *reikia tik vartoti alavo 2-chlorido tirpalo maži kiekiai* (1—2 *lašu*) ir vengti labai didelių koncentruotos druskos rūgšties kiekių. Auksas ir gyvsidabris kliudo šiai reakcijai — užstoja aukso spalvą.

Pastaba. — Atliekant šią reakciją ant filtruojamojo popierio, *galima aptikti auksas, esant jam drauge su platina.*

Reakcijos atlikimas. — Tiriamojo tirpalo, kuriame gali būti aukso ir platinos drauge, lašą uždeda ant filtruojamojo popierio ir švelniai džiovina skystimo suvilgytą vietą. Dabar uždeda ant gautos dėmės[15] naujai pagaminto alavo 2-chlorido tirpalo labai mažais lašeliais (čia reikia vartoti 2 mm storumo stiklinė lazdelė). *Platinos ir aukso esant, atsiranda dėmių, geltonai rausvos spalvos vidury* (*platina*) *su violetiniais ar mėlynais kraštais* (*auksas*). Juo mažesni uždėto alavo 2-chlorido kiekiai, juo ryškesni rezultatai.

Jautrumas. — Dar esant 0,025 mgr aukso, galima pastebėti sakytas violetinis ar mėlynas kraštų nudažymas, jei tik platinos nebūtų daugiau, negu 50 sykių. Geležis kliudo šiai reakcijai ir todėl turi būti pašalinta.

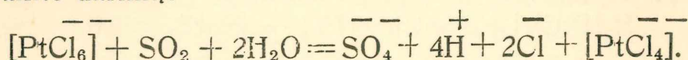
§ 35. **Reduktorių veikimas.** — Reduktoriai veikia platinos junginius silpniau, aplamai kalbant, negu aukso, tačiau reakcijos čia vis dėlto vyksta gana dažnai.

(i) *Sieros 2-oksidas redukuoja* tirpalo virimo temperatūroj 4-valentę platiną *iki 2-valentės* ir būtent: rūgščiame tarpe atsiranda čia *rusvos* spalvos hi-

---

[15] 1,5 ccm. skersmens.

dro-platinos tetrachlorido-$H_2[PtCl_4]$ ir paskui dar kompleksinių sulfito darinių:



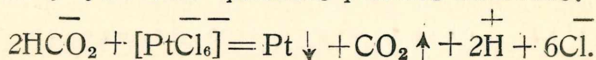
$$[PtCl_6]^{--} + SO_2 + 2H_2O = SO_4^{--} + 4H^{+} + 2Cl^{-} + [PtCl_4]^{--}.$$

Vadinasi, nuosėdų čia nuo SO_2 nepasidaro.

(ii) Natrio hipofosfitas-NaH_2PO_2 tik rusvai nudažo druskos rūgštimi parūgštintus 4-valentės platinos tirpalus, bet nuosėdų neišskiria (skirtumas tarp platinos ir aukso).

Natrio hiposulfitas-$Na_2S_2O_4$ veikia 4-valentės platinos junginius panašiu būdu.

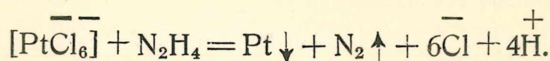
(iii) Skruzdžių rūgštis išskiria tirpalo virimo temperatūroj juodas palaidos platinos nuosėdas:



$$2HCO_2^{-} + [PtCl_6]^{--} = Pt\downarrow + CO_2\uparrow + 2H^{+} + 6Cl^{-}.$$

Pastaba. — Jei, pavirinus tiriamojo tirpalo ir konc. skruzdžių rūgšties mišinį (sakysime, 3 ccm tiriamojo tirpalo + 10 ccm 12-N HCO_2H) 15 minučių, nuosėdų vis dėlto neatsirastų, tai rodytų nėsant čia bent kiek didesnių (daugiau, kaip 2 mgr) platinos kiekių.

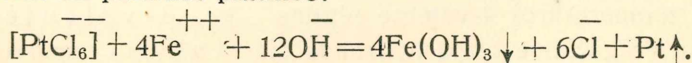
(iv) Hidrazinas iš neutralių, silpnai parūgštintų, ar pagaliau amoniako tirpalų jau paprastoj temperatūroj išskiria palaidą platiną:



$$[PtCl_6]^{--} + N_2H_4 = Pt\downarrow + N_2\uparrow + 6Cl^{-} + 4H^{+}.$$

Praskiestieji platinos tirpalai tik nusidažo rusva spalva.

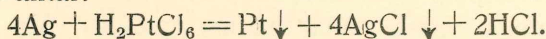
(V) Rūgštymų rūgštis, geležies (II) sulfatas neišskiria iš parūgštintų tirpalų palaidos platinos (skirtumas tarp platinos ir aukso). Tačiau šarmingame tarpe geležies (II) sulfatas aukštesnėj temperatūroj redukuoja platinos junginius iki palaidos platinos:



$$[PtCl_6]^{--} + 4Fe^{++} + 12OH^{-} = 4Fe(OH)_3\downarrow + 6Cl^{-} + Pt\uparrow.$$

(vi) Titano 3-chloridas pigiai redukuoja platinos junginius iki palaidos platinos.

(Vii) Palaidi metalai redukuoja platinos junginius; taip, antai:



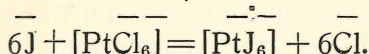
$$4Ag + H_2PtCl_6 = Pt\downarrow + 4AgCl\downarrow + 2HCl.$$

Pastaba. — Norint pavartoti redukcijos reikalams metalinis sidabras, reikia vykdyti visa operacija pagal E. K. A. § 230 nurodymus.

§ 36. **Reakcija su benzidinu.** — Benzidino tirpalas acto rūgšty padaro platinos tirpaluose, nors ir labai praskiestuose, mėlynas didelio tūrio nuosėdas.

Reakcijos jautrumas. — Dar 0,0125 mgr platinos duoda ryškius nurodymus, tik reikia imti maža benzidino, nes su benzidino didesniais kiekiais padaro mėlyną nudažymą ir trivalentė geležis.

§ 37. **Reakcija su kalio jodidu.** — Kalio jodidas padaro 4-valentės platinos tirpaluose nuo raudono iki rausvo nudažymo:

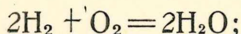


$$6\bar{J} + [\overline{PtCl_6}] = [\overline{PtJ_6}] + 6\bar{Cl}.$$

Pastaba. — Azoto rūgštis gaišina kalbamąją reakciją, be to, čia kenkia junginiai: H_2S, SO_2, $Na_2S_2O_3$, $HgCl_2$. Tirpalas turi būti silpnai parūgštintas.

Jautrumas. — Esant tirpale 0,01% platinos, reakcijoj atsiranda tamsiai raudonas nudažymas, o esant platinos koncentracijai 0,00005% — rožių spalva.

§ 38. **Katalitinė platinos reakcija.** — Redukuojant platinos junginius ar kaitinant juos, galima gauti labai susmulkintos, vadinamosios putrniosios platinos, kuri turi katalizatoriaus savybes. Tokia purtnioji platina ypač veikiai pagreitina reakciją:

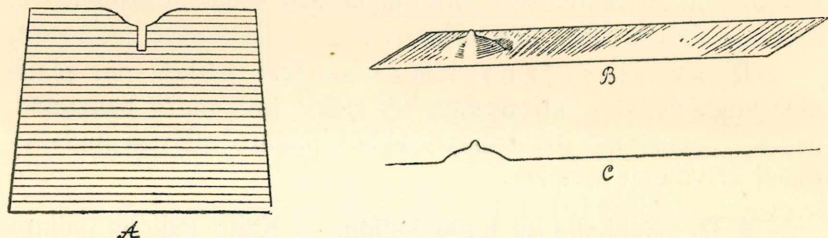


$$2H_2 + O_2 = 2H_2O;$$

taigi, hidrogeno dujos, paliesdamos ore purtniąją platiną, sudega.

Reakcijos atlikimas. — Iš asbesto popierio 0,5 mm storumo paruošia 2—3 cm platumo ir 6—8 cm ilgumo juostelę. Vieną juostelės galą suvilgo vandeniu ir šioj vietoj pa-

daro nedidelį įdubį, padėję suvilgytą juostelės galą ant kamščio A (žiūr. piešinį)[16] ir paspaudę iš pradžių storos stiklinės lazdelės galu, o paskui labai smailiu lazdelės galu; tuo būdu įdubio centrinėj vietoj susidaro siaurutė duobelė. Visą kalbamąjį asbesto juostelės galą (su įdubiu) kaitina Bunsen'o degyklos karštoj liepsnoj. Paskui, laikydami asbesto juostelę padė-



ty, pažymėtoj raidėmis B ir C (žiūr. piešinį), kapiliaru uždeda ant smailios viršūnės tiriamojo skystimo vieną lašelį[17] ir tuo būdu suvilgytą smailią viršūnę kaitina Bunsen'o degyklos karštoj bespalvėj liepsnoj. Tai atlikę, iš kapiliarinio vamzdelio paleidžia hidrogeno dujas[18], reguliuodami srovę taip, kad, jei dujos būtų uždegtos, jų liepsna turėtų viso labo 5—10 mm ilgumo; tokia šaltų hidrogeno dujų srove dabar ir paliečia iš apačios sakytąją siaurutę duobelę (ant asbesto juostelės). Platinos esant, smaili viršūnė (kitoj asbesto juostelės vietoj) įkaista raudonai; o jei platinos koncentracija būtų nemaža ($^1/_{1000}$ ar dar daugiau), tai hidrogenas jau užsidega liepsna.

Reakcijos jautrumas. — Dar esant platinos koncentracijai $^1/_{2500}$, tiriamosios substancijos impregnuota smaili

[16] Piešinys paimtas iš Mikrochemie VIII, 1930, 78.

[17] Lašelis gali būti visai mažas, todėl ir patartina tiriamasis tirpalas sukoncentruoti iki labai nedidelio tūrio.

[18] Hidrogeno gauti vartoja Kipp'o aparatą ir cinką bei druskos rūgštį; reagentai šie turi būti labai švarūs — „pro analysi". Hidrogenui nusausinti praleidžia jį pro vamzdį su kietu natrio šarmų ir kalcio oksido mišiniu („Natrium hydricum e calce", arba „Natronkalk").

viršūnė (ant asbesto juostelės) įkaista raudonai; arsenikas truputį mažina čia reakcijos jautrumą.

Pastaba. — Paladis daro panašią katalitinę reakciją.

§ 39. **Sausos reakcijos.** — (i) Platinos junginiai, kaitinami ant sodos-anglies šipulėlio, palieka pilką metalą; ištrynus visą dirbamąją masę agato piestelėj ir nuplovus anglį, galima pastebėti ir metalinis blizgėjimas.

(ii) Platinos junginiai, kaitinami fosforo druskos stiklely, nudažo jį rusva spalva[19]. Jei drauge būtų ir aukso (iki 15 sykių daugiau, negu platinos), stiklelis atrodo violetiniai raudonos spalvos; tačiau, pakaitinus stiklelį ilgesnį laiką, lieka tik platinos raudonai rusva spalva.

Volframas—W.

§ 40. Metalinis volframas netirpsta druskos rūgšty, sieros rūgšty. Konc. azoto rūgštis veikia jį labai silpnai, bent kiek geriau—karališkasis vanduo ir tai tik tuomet, kai metalas yra labai smulkių miltelių pavidalu. Toliau metalinis volframas, lygiai kaip ir jo junginiai, pigiai ištirpsta hidrofluorido ir azoto rūgšties mišiny, pasidarant volframo (VI) oksifluorido - WOF_4, event. volframo 6-fluorido - WF_6. Pagaliau metalinis volframas, lygiai kaip ir jo junginiai, duodasi paverčiamas tirpia substancija, jei bus lydomas šarmų (arba šarmingųjų metalų karbonatų) ir salietros (ar natrio peroksido) mišiny.

§ 41. **Volframatai.** — Savo junginiuose volframas gali būti įvairaus valentingumo laipsnio, tačiau dažniausiai pasitaiko

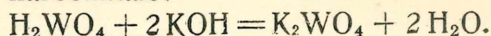
[19] Dėl išsiskyrusios koloidalios platinos.

6-valenčio volframo junginiai. Taip, antai, žinomi yra volframatai.

Šarmingųjų metalų volframatai-Na_2WO_4, K_2WO_4 pasidaro:

(i) Lydant volframo rūdis ir šiaip bet kurį volframo junginį šarmų (ar šarmingųjų metalų karbonatų) ir salietros (ar natrio peroksido) mišiny;

(ii) Veikiant volframo rūgštį-H_2WO_4 šarmais ar šarmingųjų metalų karbonatais:



$$H_2WO_4 + 2\,KOH = K_2WO_4 + 2\,H_2O.$$

Šarmingųjų metalų *volframatai rodo tirpaluose šarmingą reakciją* — vadinasi, jie, kaipo silpnos rūgšties (H_2WO_4) druskos, pigiai duodasi hidrolizuojami.

Volframatų tirpingumas. — Tik šarmingųjų metalų ir magnio volframatai yra tirpūs junginiai.

§ 42. **Rūgščių veikimas.** — (i) *Karštos stiprios rūgštys* (HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4, HCl) pigiai išskiria *geltonas volframo rūgšties*-$WO_3.aq.$[20] nuosėdas. Geriausiai veikia šiuo atžvilgiu konc. $HClO_4$ ir konc. HNO_3, daug menkiau — HCl. Tačiau ir HCl jau beveik visai nebetirpina volframo rūgšties, jei ji (t. y. volframo rūgštis) būtų gerai dehidratuota. Pagamintos čia nuosėdos menkai tesiduoda filtruojamos, todėl iš pradžių būtinai reikia jos nudekantuoti, vartojant kaipo perplaunamąjį skystimą HNO_3 ar HCl tirpalą, bet ne vandenį[21].

Pastaba. — Esant drauge *fosforo rūgščiai, arseniko rūgščiai,* volframo rūgštis menkai tesiduoda rūgščių nusodinama, nes čia susidaro *tirpios hetero-*

---

[20] Dehidratacijos laipsnis čia pareina nuo to, kaip ilgai buvo virinamas dirbamas mišinys, ir nuo pavartotos rūgšties koncentracijos.

[21] Nuosėdos yra čia koloidalios ir gali iš dalies virsti zoliu ir pereiti per filtruojamąjį popierį.

polirūgštys[22]. Panašiu būdu veikia ir silicio, vynuogių, obuolių rūgštys ir kai kurios kitos.

(ii) Šaltos rūgštys išskiria baltas didelio tūrio nuosėdas-$H_2WO_4.H_2O$, o iš dalies volframas pasilieka tirpale. Pasidariusi čia volframo rūgštis yra koloidas ir pigiai sudaro koloidalius tirpalus.

Tirpingumas. — Prie to, kas pasakyta anksčiau, tenka pridėti, jog ir baltos, ir geltonos volframo rūgšties nuosėdos ištirpsta šarmuose bei amoniake.

§ 43. **Paravolframatai.** — Jų pasidaro, pilant į šarmingus volframatų tirpalus tiek rūgšties, kiek reikia, kad lakmaus atžvilgiu tirpalas būtų neutralus. Šių junginių sudėtis būna įvairi: $3Na_2O.7WO_3$, $5Na_2O.12WO_3$ ir t.t.

Tirpingumas. — Paravolframatai tirpsta vandeny kiek blogiau, negu normalūs volframatai; jie menkai tetirpsta ir rūgštyse[23], kadangi čia išsiskiria netirpi volframo rūgštis.

§ 44. **Metavolframatai.** — Ilgą laiką virinant volframatų tirpalus, suleistus drauge su geltona volframo rūgštimi, pasidaro metavolframatų, kurių sudėtis, bendrai imant, gerai atatinka formulą: $Na_6H_4[H_2(W_2O_7)_6].aq.$, $K_6H_4[H_2(W_2O_7)_6].aq.$ ir t.t. Rūgštys jau nebeišskiria nuosėdų iš metavolframatų tirpalo, jeigu tik mišinys (metavolframatai + rūgštys) nebūtų virinamas laibai ilgą laiką. Šarmai paverčia metavolframatus normaliais volframatais.

---

[22] Hetero-polirūgščių formulos užrašomos yra pagal tokią schemą. Prie rūgščių formulos reikia pridėti tiek vandens molekulų, kad viso labo susitelktų po 6 oksigeno atomus. Tuo būdu iš H_3PO_4 gauna H_7PO_6, iš H_2SiO_3 — — H_8SiO_6, iš H_3BO_3 — H_9BO_6 ir t.t. Šios schematinės formulos keičiamos dabar, dedant kiekvieno oksigeno atomo vieton grupę W_2O_7. Iš to eina formulos: $H_7[P(WO_7)_6]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, $H_9B[W_2O_7)_6]$ ir t.t.

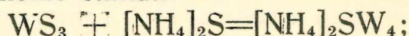
[23] Išimtį sudaro nelakios organinės rūgštys (vynuogių, obuolių ir t.t.), arseniko rūgštis, fosforo rūgštis, kadangi jos dedasi su paravolframatais, duodamos tirpių kompleksinių junginių.

Tirpingumas. — Daugelis metavolframų tirpsta vandeny, tačiau švino, gyvsidabrio druskos sudaro čia išimtį.

§ 45. Hidrosulfido veikimas. — Neišskiria nuosėdų iš volframatų tirpalų.

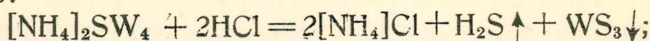
§ 46. Amonio sulfido veikimas. — Neišskiria nuosėdų iš volframatų tirpalų; tačiau, parūgštinant susidariusius šarmingus tirpalus, dažnai atsiranda volframo 3-sulfido-WS_3 nuosėdų.

Reakcijos mechanizmas. — Amonio sulfido poveikiu pasidaro volframo 3-sulfido-WS_3, kuris tuojau dedasi į reakciją su amonio sulfidu:



$$WS_3 + [NH_4]_2S = [NH_4]_2SW_4;$$

iš dalies volframo 3-sulfidas lieka koloidalaus tirpalo pavidalu[24]. Rūgšties poveikiu tiovolframatas-$[NH_4]_2SW_4$ duodasi suardomas:



$$[NH_4]_2SW_4 + 2HCl = 2[NH_4]Cl + H_2S\uparrow + WS_3\downarrow;$$

drauge su šiuo duodasi koaguliuojamas buvęs čia koloidalus volframo 3-sulfidas.

Pastaba. — Tenka pažymėti, jog dalis volframo vis dėlto lieka tirpale, ypač jei rūgšties būtų pilama į sulfido tirpalą po truputį. Daug geriau yra pilti sulfido tirpalas į 6-N sieros rūgšties didelius kiekius — tokiomis sąlygomis lieka tirpale ne daugiau, kaip 25% viso volframo. Tačiau, jei dirbamame tirpale būtų bent kiek daugiau fosforo rūgšties, volframas visai negali būti čia nusodintas.

[24] Volframo junginiai, amonio sulfido veikiami, duodasi paverčiami amonio tiovolframatu bei koloidaliu volframo 3-sulfidu net ir tuomet, jei tai būtų netirpi volframo rūgštis. Operaciją atlieka čia šiuo būdu: dirbamąjį mišinį pila į Jenos stiklo 50 ccm bonkutę, prideda konc. amoniako iki šarmingos reakcijos ir paskui dar naujai pagaminto konc. amonio sulfido tirpalo; dabar bonkutę užkemša kamščiu, gerai apriša, kad kamštis laikytųsi tvirtai ir paneria bonkutę į vandenį; pagaliau, vandenį užvirina, laiko jį verdantį 30 min., retkarčiais išimdami iš jo bonkutę su dirbamuoju mišiniu ir gerai suplakdami; ataušinę vandenį visai, išima iš jo kalbamąją bonkutę ir mišinį filtruoja, vartodami siurbiamąją stiklinę (žiūr. E. K. A. § 80) ir užgrūdytą filtrą, ar filtruojamąjį tiglį; filtrate bus visas volframas.

§ 47. **Alavo 2-chlorido veikimas.** — Redukuoja volframatų tirpalus, padarydamas geltoną nudažymą, o parūgštinant tokį dirbamąjį mišinį druskos rūgštimi (dideliais kiekiais), atsiranda ir mėlynos spalvos redukcijos produktų[25].

Pirmasis reakcijos variantas. — Kiek galima geriau atskyrę tiriamąją substanciją nuo molibdeno (žiūr. § 49), neištirpusias druskos rūgšty nuosėdas pakartotinai veikia ant filtro konc. amoniako 2—4 ccm; gautąjį tirpalą drauge su perplaunamuoju vandeniu garina sausai, liekanas apipila 1-N $SnCl_2$ 3 cm ir visa gerai maišo ir šildo, kol užvirs; dabar mišinį suleidžia su konc. HCl. 3 ccm, vėl šildo, iki užvirs ir paskui laiko, iki atauš. Jei mišinys vis dar būtų oranžinės spalvos[26], filtruoja jį, o liekanas plauna ant filtro prask. HCl. Mėlyna liekanų spalva rodys volframo čia esant.

Jautrumas. — Dar 0,5 mgr volframo esant, reakcija yra ryški.

Pastaba. — (i) Reakcija būtų dar jautresnė, jei netirpios volframo rūgšties nuosėdos būtų tiesiog paveiktos šaltu Bettendorf'o reagentu. Tačiau tokiomis sąlygomis ir molibdenas duoda mėlyną spalvą.

(ii) Esant fosfatų, volframo mėlyna spalva atsiranda tik iš lėto.

Antrasis reakcijos variantas. — Ant filtruojamojo popierėlio uždeda konc. druskos rūgšties lašą ir paskui tiriamojo skystimo lašą; esant bent kiek didesnių volframo kiekių, atsiranda geltona dėmė, kuri, suvilgyta alavo 2-chlorido ir amonio tiocianato tirpalo, įgauna mėlyną spalvą. Molibdenas tokiomis sąlygomis padaro raudoną dėmę, tačiau ji pranyksta, jei yra dar uždėta konc. druskos rūgšties.

[25] Mėlyna spalva pareina čia, galimas daiktas, nuo 5-valenčio volframo.

[26] Molibdeno visuomet gali šiek tiek likti drauge su volframu; dėl šios priežasties ir atsiranda čia oranžinė spalva.

Jautrumas. — Reakcija pasiseka, dar esant volframo 0,004 mgr viename lašely (0,01 ccm).

§ 48. **Metalinio alavo, cinko veikimas.** — Įdėjus į volframatų tirpalą metalinio alavo, cinko ir paskui įpylus druskos rūgšties, atsiranda mėlyna spalva, kuri ilgainiui virsta rusva— 6-valentis volframas duodasi čia redukuojamas iki 5-valenčio ir paskui dar toliau.

Pastaba. — (i) Volframui aptikti geriau yra vartoti metalinis alavas, negu cinkas: metalinis cinkas yra griežtesnis reduktorius ir todėl mėlyna spalva gali čia greičiau pasikeisti rausva.

(ii) Molibdeno, titano ir vanadžio junginiai būtų čia labai kenksmingi, nes jie gali padaryti mėlynų redukcijos produktų.

§ 49. **Volframo atskyrimas nuo molibdeno, vanadžio ir kitų elementų.** — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su $HCl + HNO_3$ mišiniu ir išgarina beveik sausai, o liekanas apipila konc. HCl 5—10 ccm ir visa laiko ant vandens pirties 10 minučių. Dirbamąją substanciją išgarina visai sausai, žiūrėdami tačiau, kad ji nebūtų kaitinama kiek smarkiau. Dabar užpila 2-N HCl 20—40 ccm ir visa švelniai virina 5 minutes. Volframas tuomet lieka nuosėdose (beveik visas), o molibdenas, vanadis ir kitų elementų daugelis pereina į tirpalą.

Pastaba. — Esant fosfatų, volframas menkai tesiduoda nusodinamas; tokiais atvejais fosforo rūgštis turi būti pašalinta. Tai galima atlikti, neutralizuojant dirbamąjį tirpalą amoniaku, paskui suleidžiant jį su konc. amoniaku (3 ccm) ir su $Mg(NO_3)_2 + [NH_4]NO_3$ mišiniu (25 ccm) ir visa šildant, kol užvirs. Fosforo rūgštis bus visai pašalinta iš tirpalo; antra vertus, visas volframas liks tirpale. Lieka tik, ataušinus mišinį, nufiltruoti jis.

§ 50. **Sausos reakcijos.** — Fosforo druskos šaltas oksidacijos stiklelis nenusidažo, o redukcijos — nusidažo mėlynai. Ši mėlyna spalva virsta raudona, jei stiklelin bus pridėta geležies (II) sulfato ir visa dar pakaitinta.

Molibdenas—Mo.

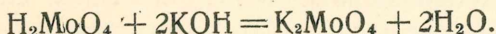
§ 51. Palaidas molibdenas pigiai ištirpsta karališkame vandeny; be to, jis ištirpsta azoto rūgšty ir karštoj konc. sieros rūgšty. Druskos rūgštis, hidrofluoridas, prask. sieros rūgštis neveikia jo.

§ 52. **Molibdatai.** Savo junginiuose molibdenas gali būli įvairaus valentingumo, tačiau analizy dažniausiai pasitaiko 6-valentis molibdenas: molibdeno rūgštys, molibdatai.

Šarmingųjų metalų normalūs molibdatai pasidaro:

(i) Lydant rūdis ar šiaip bet kurį molibdeno junginį su natrio peroksidu ar su šarmais, šarmingųjų metalų karbonatais, jei būtų pridėta dar salietros;

(ii) Veikiant molibdeno rūgštis (bendrai MoO_3. aq.) šarmais, amoniaku, šarmingųjų metalų karbonatais (jei tik būtų vartojamas sakytųjų reagentų perteklius); taip, antai:



$$H_2MoO_4 + 2KOH = K_2MoO_4 + 2H_2O.$$

Tirpingumas. — Tik šarmingųjų metalų ir magnio normalūs molibdatai gerai tirpsta vandeny.

§ 53. **Rūgščių veikimas.** — Molibdatų tirpalai, druskos rūgšties ar azoto rūgšties veikiami, išskiria kompleksinių molibdatų, event. molibdeno rūgščių nuosėdas[27]. Sieros rūgštis, acto rūgštis veikia čia menkai — blogai išskiria nuosėdų. Fosforo rūgštis ir nelakios organinės rūgštys sulaiko 6-valentį molibdeną tir-

---

[27] Nuosėdos dažnai būna čia baltos spalvos, tačiau tam tikromis sąlygomis atsiranda ir geltonų nuosėdų; taip, antai, fosforo rūgšties reagentui ($[NH_4]_6Mo_7O_{24}$. 4 H_2O + HNO_3) pabuvus ilgą laiką (savaitę ar daugiau, destis kokios amonio molibdato ir azoto rūgšties koncentracijos), atsiranda ant bonkutės dugno ir geltonų nuosėdų (MoO_3. 2 H_2O ir pan.).

pale, kadangi čia pasidaro hetero-polirūgščių (analogija tarp volframo ir molibdeno), pav., $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. aq.[28]

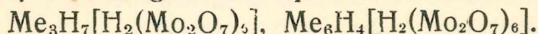
Tirpingumas. — Sakytos nuosėdos ištirpsta ne tik šarmuose, amoniake, bet ir tam tikros koncentracijos rūgštyse; taip, antai, tai įvyksta virinant nuosėdas drauge su 2-N druskos rūgšties pertekliumi.

§ 54. **Paramolibdatai.** — Pridedant rūgščių prie normalių molibdatų tirpalų, iš pradžių pasidaro paramolibdatai, o tik paskui jau molibdeno rūgštys. Tokių paramolibdatų dažnai pasitaiko praktikoj; § 53-me paminėtas amonio molibdatas-$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ yra vienas paramolibdatų.

Paramolibdatų sudėtis, bendrai imant, atatinka formulas: $[Mo(MoO_4)_6]Me_6$, $Me_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$, kur 2 Me reiškia 2 Na, 2 K, 2 $[NH_4]$, Mg, Ca ir t.t., o 3 Me reiškia Al, Cr, Fe ir t.t. Šarmų veikiami paramolibdatai virsta normaliais.

Tirpingumas. — Paramolibdatai tirpsta vandeny kiek blogiau, negu normalūs molibdatai.

§ 55. **Metamolibdatai.** — Metamolibdatai atsiranda, pasotinant virimo temperatūroj molibdatų tirpalus molibdeno rūgštimi. Jų sudėtis gali būti apibūdinta formulomis:



$$Me_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6],\quad Me_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6].$$

Metamolibdatai ištirpsta, bendrai imant, geriau, negu normalūs molibdatai ir yra, lygiai kaip ir paramolibdatai, gana stiprių rūgščių druskos.

§ 56. **Hidrosulfido veikimas.** — Šaltas H_2S-vanduo iš pradžių tik nudažo parūgštintus molibdatų tirpalus pilkai žalia, mėlyna, pagaliau rusva spalva. Pridedant reagento daugiau[29] ir šildant dirbamąjį mišinį, iš lėto pasidaro ir rusvų nuosedų.

$$[NH_4]_2MoO_4 + 3H_2S + 2HCl = MoS_3\downarrow + 2[NH_4]Cl + 4H_2O.$$

---

[28] Šios rūgšties amonio druską $[NH_4]_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. aq. gauna, kai atlieka reakciją fosforo rūgščiai aptikti.

[29] O dar geriau — veikiant H_2S-dujomis.

Pastaba. — (i) Nuosėdų čia atsiranda, dar esant molibdeno 1 mgr; tačiau, tenka pažymėti, kad paprastomis sąlygomis tik dalis molibdeno duodasi čia nusodinama. Molibdenui visam išskirti tenka veikti šitaip: tiriamąjį tirpalą perpila į mažutę Jenos stiklo bonkutę, prileidžia H_2S-dujų, bonkutę gerai užkemša, stropiai aprišdami kamštį, ir paneria iki kaklelio į vandenį; dabar ima šildyti vandenį, kol užvirs, ir virina 30 minučių; ataušinę vnadenį, išima bonkutę ir filtruoja dirbamąjį mišinį — molibdenas visas lieka ant filtro nuosėdų (MoS_3) pavidalu.

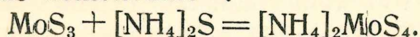
(ii) MoS_3 nusodinamoji operacija geriausiai pasiseka tuomet, jei druskos rūgšties koncentracija yra 0,5-N.

Molibdeno 3-sulfido savybės. — (i) Duodasi karštos konc. sieros rūgšties ir karštos konc. azoto rūgšties oksiduojamos; daug sklandžiau veikia čia karališkasis vanduo.

(ii) Duodasi šarmingųjų metalų bei amonio sulfidų, o iš dalies ir šarmų tirpinamas.

(iii) Pigiai sudaro koloidalius tirpalus, kurie, rūgščių (HCl) veikiami, duodasi koaguliuojami.

§ 57. Amonio sulfido veikimas. — Nuosėdų nuo šio reagento nepasidaro: iš pradžių susidaro čia koloidalus molibdeno 3-sulfido tirpalas, o paskui, pripylus reagento daugiau, atsiranda tirpaus tiomolibdato[30]:



$$MoS_3 + [NH_4]_2S = [NH_4]_2MoS_4.$$

Pastaba. — Dar esant molibdeno 1 mgr, atsiranda oranžinė spalva, o didelių molibdeno kiekių esant, — raudona.

Rūgščių veikimas. — Suardo tiomolibdatus:



$$[NH_4]_2MoS_4 + 2\,HCl = 2\,[NH_4]Cl + H_2S\uparrow + MoS_3\downarrow.$$

§ 58. Reduktorių veikimas. — (i) Metaliniai alavas, cinkas, aliuminis parūgštintame tarpe redukuoja 6-valentį molibdeną: iš pradžių atsiranda mėlyna

---

[30] Ir netirpi molibdeno rūgštis duodasi amonio sulfido paverčiama tiomolibdatu, jeigu būtų veikiama čia pagal 24-jo išnašo (žiūr. § 46) nurodymus.

spalva, paskui žalia ir pagaliau rusva. Molibdeno mėlio sudėtis, tur būt, atatinka čia formulą $MoO_2 . 4 MoO_3$; o rusva spalva, tur būt, atatinka 4-valenčio ir 3-valenčio molibdeno junginių mišinį.

(ii) Alavo 2-chloridas taip pat padaro molibdeno mėlį, tačiau šio produkto atsiranda tik iš pradžių ar tik mažiems alavo 2-chlorido kiekiams esant, o toliau atsiranda žalios ir rusvos spalvos redukcijos produktų[31].

(iii) Kiti reduktoriai, kaip, antai: sieros 2-oksidas, geležies (II) sulfatas, hidrazinas, hidrochinonas, hidroksilaminas, hidrojodidas nudažo parūgštintus molibdatus mėlynai, žaliai; redukcijos laipsnis pareina čia nuo temperatūros, koncentracijos.

§ 59. Kalio tiocianato ir metalinio cinko veikimas. — Parūgštintas druskos rūgštimi molibdato tirpalas, kalio tiocianato veikiamas, kiek nusidažo geltona, event. raudona spalva, o pridėjus metalinio cinko — labai ryškia raudona spalva; šioj reakcijoj pasidaro $Mo(CNS)_3$[32].

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąją substanciją suleidžia su konc. azoto rūgštimi ir visa išgarina sausai; ataušintą sausą substanciją veikia šiltu amoniako tirpalu ir visą mišinį filtruoja; filtratą neutralizuoja druskos rūgštimi ir paskui suleidžia su 10% kalio tiocianato tirpalo 5 ccm (jei geležis nepasisekė visai pašalinti, tai čia atsiranda raudona $Fe(CNS)_3$ spalva; tokiais atvejais dirbamasis tirpalas ekstraguojamas eteru[33], iki liks bespalvis). Dabar į dirbamąjį mišinį deda metalinio cinko gabalėlį ir paskui pila lašais konc. druskos rūgšties, iki pasidaro hidrogeno dujų burbulų. Molibdeno

[31] Molibdeno mėlis būtų daug pastovesnis, jei mišiny būtų dar fosforo, silicio ar arseniko rūgšties, nes tąsyk susidaro gana pastovūs tokie, antai, junginiai, kaip:

$[MoO_2 4 MoO_3]_2 H_3AsO_4 . 4 H_2O$, $[MoO_2 . 4 MoO_3]_2H_3PO_4 . 4 H_2O$ ir t.t.

[32] Jau pats hidrotiocianatas-HCNS redukuoja 6-valentį molibdeną iki $Mo(CNS)_3$, tačiau toji reakcija tirpale vyksta nelabai ryškiai.

[33] Eteras sklandžiai ištirpina $Fe(CNS)_3$.

esant, atsiranda (pradedant nuo cinko paviršiaus) raudonas nudažymas. Jei tokio nudažymo nesusidarytų, veikia mišinį eteru, kuris gali ekstraguoti junginį $Mo(CNS)_3$ ir greičiau, negu vandeninis tirpalas, įgauti raudoną spalvą.

Jautrumas. — Reakcija yra nepaprastai jautri — pavyksta molibdeno koncentracijai 0,000001 esant; tačiau tokios, antai, substancijos, kaip $HgCl_2$, H_3PO_4, organiniai junginiai mažina jautrumą.

Pastaba. — Greičiau būtų galima atlikti reakcija šiuo būdu: parūgštintą druskos rūgštimi tiriamąjį tirpalą suleidžia su koncentruotu KCNS tirpalu ir paskui įdeda metalinio cinko keletą mažų gabalėlių (iš viso 0,2—0,5 gr.). Molibdeno esant, atsiranda raudonas nudažymas, kuris išsilaiko keletą minučių. Šio metodo jautrumas yra mažesnis.

§ **60. Fenilhidrazino reakcija.** — Suleidus parūgštintą fenilhidrazino tirpalą[34] su molibdato tirpalu ir mišinį pašildžius, atsiranda rausvas nudažymas.

Reakcijos mechanizmas. — Molibdato veikiamas fenilhidrazinas duodasi oksiduojamas iki diazonio druskų, kurios toliau veikia likusį sveiką fenilhidraziną ir molibdatą.

Reakcijos jautrumas. — Fenilhidrazino reakcija yra nepaprastai jautri; reikia tik, kad dirbamasis tirpalas tikrai būtų rūgščios reakcijos lakmaus atžvilgiu. Reakcijai kliudo jodatai, nes jie išskiria čia palaidą jodą; truputį kliudo ir persulfatai, permanganatai ir vanadatai.

§ **61. Kalio ksantogenato reakcija.**—Įdėjus į šaltą neutralų molibdato tirpalą keletą kalio ksantogenato-CS. OC_2H_5. SK grūdelių ir pripylus keletą lašų mineralinės rūgšties, iš pradžių atsiranda gelsvų hidroksantogenato drumzlių, kurios, 6-valenčio molibdeno esant, ilgainui

[34] Reagentui sudaryti suleidžia fenilhidrazino 3 gr su vandens 65 gr ir konc. H_2SO_4 3 gr.

patampa raudonos ir, pagaliau, raudonai mėlynos. Labai mažų molibdatų kiekių esant, atsiranda ilgainiui tik raudonas mišinio nudažymas.

Jautrumas. — Dar esant molibdeno 0,0001 mgr, reakcija būna gana ryški. Reakcijai kenkia tokios rūgštys, kurios gali sudaryti kompleksų su molibdeno rūgštimi: nelakios organinės rūgštys, fosforo rūgštis ir t.t., tačiau volframo, vanadžio, titano ir urano junginiai nekliudo.

§ 62. Etilo acetato-$CH_3CO_2C_2H_5$ reakcija. — Suleidus švelniai parūgštintą druskos rūgštimi molibdato tirpalą su etilo acetatu ir su 25% $Na_2S_2O_3$ tirpalo pertekliumi ir gerai visa suplakus, mišiny atsiranda palaidos sieros drumzlių, o etilo acetato sluoksnis, 6-valenčio molibdeno esant, nusidažo alyvine, event. raudonai rusva spalva. Spalvotas junginys laikosi etilo acetato sluoksny gana ilgai.

Pastaba. — Jei mišiny būtų oksidatorių, natrio tiosulfatas suardo juos.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija yra čia labai jautri. Tokios, antai, substancijos, kaip vynuogių, citrinos, rūgštymų, tanino rūgštys, amonio druskos, chromatai, chloratai ir urano, titano, volframo, vanadžio, telurio junginiai čia nekliudo.

§ 63. Koncentruotos sieros rūgšties reakcija. — Ant porcelenos dangtelio deda keletą konc. sieros rūgšties lašų ir paskui molibdato, event. molibdeno rūgšties; mišinį dabar kaitina, kad išgarintų sieros rūgšties perteklių, ir, ataušinę truputį, pučia ant liekanų. Molibdeno esant, atsiranda mėlynas nudažymas.

Pastaba. — (i) Vanadis šiomis sąlygomis padaro žalią nudažymą.

(ii) Stibio ar alavo rūgšties esant, reikia, prieš pradedant kalbamąją reakciją, pašildyti tiriamoji substancija drauge su fosforo rūgštimi.

§ 64. **Sausos reakcijos.** — (i) Molibdeno junginiai suteikia karštiems borakso ir fosforo druskos oksidacijos stikleliams gelsvą spalvą; borakso karštiems redukcijos stikleliams molibdeno junginiai suteikia rusvą spalvą, o šaltiems — juodai rusvą; fosforo druskos karštiems redukcijos stikleliams molibdeno junginiai suteikia rusvai žalią spalvą, o šaltiems — žalią[35].

(ii) Molibdeno junginius kaitinant ant anglies pučiamojo vamzdelio oksidacijos liepsnoj, atsiranda balta inkrustacija (karšta būdama atrodo geltona); palietus šią inkrustaciją redukcijos liepsna, atsiranda inkrustacijos vidury tamsiai mėlyna juostelė-Mo_3O_8(?).

Vanadis—V.

§ 65. *Palaidas vanadis* ištirpsta konc. rūgštyse (HCl, HNO_3, HBr, H_2SO_4, HF); be to, prask. HNO_3 ir HF. Kaitinamas ore vanadis duodasi oksiduojamas iki vanadžio (V) oksido-V_2O_5.

Savo junginiuose vanadis gali būti įvairaus oksidacijos laipsnio, tačiau analitiniu atžvilgiu svarbiausis yra *5-valentis vanadis* (vanadatuose ir vanadžio rūgšty).

§ 66. **Vanadatai.** — Šarmingųjų metalų normalūs vanadatai pasidaro:

(i) Lydant vanadžio rūdis ar šiaip bet kurį vanadžio junginį su natrio ar kalio karbonatu, jei būtų dar pridėta oksidatoriaus: KNO_3, Na_2O_2 ir t.t.;

(ii) Veikiant vanadžio (V) oksidą ar jo hidratus-V_2O_5.aq. šarmų tirpalo pertekliumi:

$$V_2O_5 + 2\,NaOH = 2\,NaVO_3 + H_2O.$$

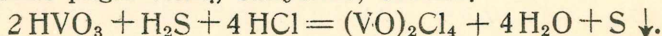


[35] Molibdeno blizgas-MoS_2 neduoda sakytų spalvotų reakcijų borakso bei fosforo druskos stikleliuose.

Tirpingumas. — Sunkiųjų metalų ir amonio vanadatai ištirpsta tik rūgštyse[36], o šiaip vanadatai yra gana tirpūs junginiai.

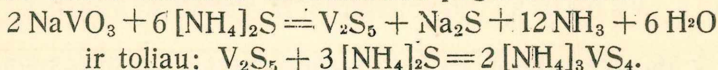
§ 67. Rūgščių veikimas. — Rūgštys nudažo normalių vanadatų tirpalus geltona ar net raudona spalva, destis kokios koncentracijos. Iš pradžių pasidaro čia kondensuotieji vanadatai[37], sakysime,-$Na_3HV_6O_{17}$; o dedant rūgšties perteklių, atsiranda koloidalių vanadžio (V) oksido hidratų-V_2O_5. aq. tamsiai raudonos spalvos; labai didelių rūgšties kiekių poveikiu pasidaro dar ir tokių šviesiai geltonos spalvos junginių, kaip, antai: VO_2Cl, $VOCl_2$ ir t.t.[38].

§ 68. **Hidrosulfido veikimas.** — Hidrosulfidas neišskiria vanadžio sulfido nuosėdų, o tik nudažo dirbamąjį tirpalą violetiniai raudona spalva; 5-valentis vanadis duodasi čia redukuojamas pagal tokią, sakysime, schemą



$$2\,HVO_3 + H_2S + 4\,HCl = (VO)_2Cl_4 + 4\,H_2O + S\downarrow.$$

§ 69. **Amonio sulfido veikimas.** — Amonio sulfidas menkai, bendrai imant, teišskiria nuosėdų iš vanadžio tirpalų, nes pasidarę čia rausvos spalvos vanadžio sulfidai-V_2S_5, V_2S_4 event. V_2S_3, iš dalies gali likti koloidalaus tirpalo pavidalu, o iš dalies virsta vanadžio tiodruskėmis pagal schemas:



$$2\,NaVO_3 + 6\,[NH_4]_2S = V_2S_5 + Na_2S + 12\,NH_3 + 6\,H_2O$$

ir toliau: $$V_2S_5 + 3\,[NH_4]_2S = 2\,[NH_4]_3VS_4.$$

Pastaba. — (i) Jei reakcija būtų vedama § 56 pastabos nurodytomis sąlygomis, rausvų vanadžio sulfido nuosėdų vis dėlto čia atsirastų.

---

[36] Amonio vanadatas ištirpsta ir karštam vandeny, bet labai menkai tetirpsta konc. amonio chlorido tirpale.

[37] Analogija tarp vanadatų iš vieno šono ir volframatų, molibdatų, chromatų iš antro šono.

[38] Kadangi vanadžio rūgštis pati yra gana stipri rūgštis, tai, suprantamas dalykas, jog, tik labai didelei vartojamos rūgšties koncentracijai esant, gali susidaryti sakytieji junginiai.

(ii) Geležies, mangano, cinko esant, amonio sulfidas iš dalies išskiria nuosėdomis vanadį ir paprastomis reakcijos sąlygomis.

(iii) Pažymėtina, jog iš vanadžio tirpalų amonio sulfide rūgštys tik iš dalies teišskiria vanadžio sulfido nuosėdas. Taip, antai, pilant rūgšties į vanadžio tirpalą amonio sulfide, tik arti 50% viso vanadžio eina į nuosėdas; o jei vanadžio tirpalas amonio sulfide būtų iš karto įpiltas į 6-N sieros rūgštį, arti 85% viso vanadžio pereitų į nuosėdas.

Vanadžio sulfidų savybės. — Vanadžio sulfidai menkai tetirpsta konc. druskos rūgšty, daug geriau — azoto rūgšty, karališkame vandeny.

§ 70. **Reakcija su amonio chloridu.** — Amonio vanadatas labai menkai tetirpsta šaltam konc. amonio chlorido tirpale; šiuo pasinaudojant ir galima aptikti vanadis.

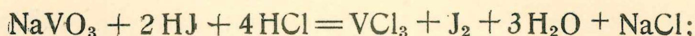
Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą išgarina drauge su azoto rūgštimi sausai, liekanas veikia 1-N amoniako 5 ccm, neištirpusią substanciją nufiltruoja, o filtratą išgarina beveik sausai ir paskui suleidžia su 1—2 ccm 1-N NH_3 tirpalo, prisotinto amonio chlorido atžvilgiu. Dabar visa perkelia į mėgintuvėlį ir laiko keletą valandų, retkarčiais pamaišydami dirbamąją substanciją stikline lazdele. Baltos, kristalinės nuosėdos[39], kurios išsilaiko ir tuomet, kai bus pridėta šalto vandens, rodo vanadžio esant.

Jautrumas. — Reakcija pasiseka tik tuomet, jei vanadžio yra ne mažiau, kaip 0,3 mgr.

§ 71. Reduktorių veikimas. — (i) SO_2, $C_2O_4H_2$, HBr, C_2H_5OH, $C_4H_6O_6$ ir t.t. parūgštintuose vanadatų tirpaluose duoda mėlynos spalvos 4-valenčio vanadžio junginių;

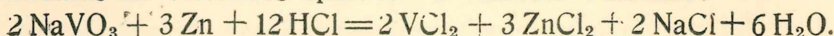
(ii) HJ(HCl + KJ) redukuoja vanadatus iki žalios spalvos trivalenčio vanadžio:

[39] Kristalai prilimpa prie mėgintuvėlio sienelių.



$$NaVO_3 + 2\,HJ + 4\,HCl = VCl_3 + J_2 + 3\,H_2O + NaCl;$$

(iii) Metalinis cinkas ar aliuminis ilgainiui redukuoja vanadatus iki violetinės spalvos[40] 2-valenčio vanadžio:



$$2\,NaVO_3 + 3\,Zn + 12\,HCl = 2\,VCl_2 + 3\,ZnCl_2 + 2\,NaCl + 6\,H_2O.$$

§ 72. **Reakcija su hidroperoksidu-H_2O_2.** — Hidroperoksidas sieros rūgštimi parūgštintuose tirpaluose oksiduoja 5-valentį vanadį pagal schemą:

(i) Iš pradžių sieros rūgšties poveikiu:



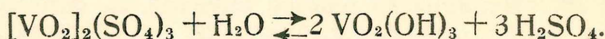
$$V_2O_5 \cdot aq \rightarrow VO(OH)_3 \rightarrow (VO)_2(SO_4)_3.$$

(ii) O paskui H_2O_2 poveikiu:



$$(VO)_2(SO_4)_3 \rightarrow [VO_2]_2(SO_4)_3.$$

(iii) Ir, pagaliau, vandens poveikiu:



$$[VO_2]_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,VO_2(OH)_3 + 3\,H_2SO_4.$$

Pastaba. — (i) Junginys $[VO_2]_2(SO_4)_3$ yra raudonai rusvos spalvos, o junginys $VO_2(OH)_3$ — geltonos.

(ii) Junginys $VO_2(OH)_3$, kitaip sakant, pervanadžio rūgštis, yra ne labai pastovus ir, kuriam laikui praslinkus, susiskaido, atpalaiduodamas oksigeną ir pavirsdamas vanadžio rūgštimi.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su azoto rūgštimi[41] ir išgarina beveik sausai, liekanas suleidžia su sieros rūgštimi, pridėdami jos tiek, kad susidarytų 15—20% koncentracija, ir mišinį užvirina; pagaliau į visai ataušintą mišinį pila dar hidroperoksido 3% tirpalo 1 ccm[42]. Vanadžio esant, atsiranda nudažymo nuo raudonai rusvos iki oranžinės spalvos.

---

[40] Iš pradžių pasirodo čia mėlyna, paskui žalia ir pagaliau violetinė spalva.

[41] Jei dirbamasis mišinys negalėtų turėti žemesnio oksidacijos laipsnio vanadžio junginių, kaip tik 5-valenčio, azoto rūgštis nebūtų čia reikalinga.

[42] Pilant daug hidroperoksido, charakteringa spalva pranyksta.

J a u t r u m a s. — Reakcija yra ryški, dar esant vanadžio koncentracijai $^1/_{160000}$.

P a s t a b a. — Cr, Fe, Ti gali užstoti sakytąją charakteringą vanadžio spalvą. Chromo (chromato pavidalu) esant, vanadis gali būti čia aptiktas tokiu būdu, kad į parūgštintą tiriamąjį mišinį, be H_2O_2, deda dar ir etero; tokiomis sąlygomis perchromo rūgštis (mėlynos spalvos) pereina į etero sluoksnį ir jau nebeužstoja vanadžio spalvos. Titano esant, deda amonio fluorido, kuris panaikina titano sudarytą geltoną TiO_3. aq. spalvą. Geležies esant, deda fosforo rūgšties — raudonai geltona 3-valentės geležies spalva pranyksta. Likusi po to oranžinė spalva bus charakteringa vanadžiui.

§ 73. **Reakcija su anilinu.** — Ant filtruojamojo popierėlio uždeda anilino konc. druskos rūgšty tirpale lašą ir paskui tiriamojo tirpalo[43] lašą. 5-valenčio vanadžio (vanadžio rūgšties, vanadatų) esant, anilinas duodasi čia oksiduojamas; ryšiumi su šiuo visa dėmė ar tik jos kraštai iš lėto nusidažo mėlynai žalia spalva.

J a u t r u m a s. — Reakcija čia gerai pasiseka, dar esant vanadžio 0,3 mgr tirpalo 1 ccm (vadinasi, viename lašely, 0,02 ccm tūrio, vanadžio gali būti tik 0,006 mgr).

P a s t a b a. — Kationai šiai reakcijai nekenkia, o anionai tik tokie, kurie turi oksidacijos savybių: $\overline{\overline{CrO_4}}$, $\overline{ClO_3}$, $\overline{ClO}$, $\overline{MnO_4}$, $\overline{\overline{MnO_4}}$, $\overline{\overline{S_2O_8}}$[44]; tad sakytieji anionai turi būti suardyti, sakysime, garinant tiriamąją substanciją drauge su konc. druskos rūgštimi.

[43] Tiriamoji substancija reikia prieš tai gerai pagarinti drauge su konc. azoto rūgštimi, kad vanadis būtų čia iš tikrųjų 5-valentis, o ne žemesnio oksidacijos laipsnio.

[44] $\overline{NO_2}$ (bet ne $\overline{NO_3}$) taip pat yra čia kenksmingas.

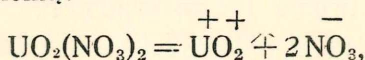
§ 74. **Sausos reakcijos.** — Vanadžio junginiai, smarkiai kaitinami borakso stiklely, nudažo jį redukcijos liepsnoj rusvai, o oksidacijos — gelsvai; ataušęs redukcijos borakso stiklelis turi žalią spalvą, o oksidacijos — beveik žalsvai gelsvą. Antra vertus, vanadžio junginiai, kaitinami fosforo druskos stiklely, nudažo jį redukcijos liepsnoj rusvai, o oksidacijos — tamsiai geltonai; ataušęs redukcijos fosforo druskos stiklelis turi žalią spalvą, o oksidacijos — geltoną.

Uranas—U.

§ 75. *Palaidas uranas* pigiai ištirpsta jau praskiestose mineralinėse rūgštyse, o konc. rūgštys tirpdo ir palaidą uraną, ir beveik visus jo junginius.

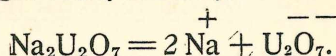
Savo junginiuose uranas būna įvairaus oksidacijos laipsnio, bet analizy dažniausiai pasitaiko *6-valentis uranas*, ypač *uranilo druskų* ir *diuranatų pavidalu*.

Pastaba. — Uranilo druskų elekrolitinė disociacija vyksta pagal schemą:



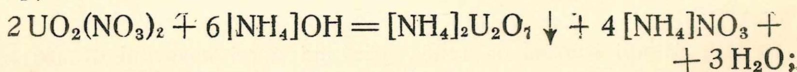
$$UO_2(NO_3)_2 = \overset{++}{UO_2} + 2\overset{-}{NO_3},$$

o diuranatų — pagal tokią schemą:

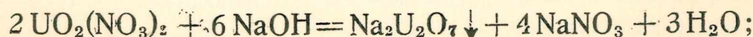


$$Na_2U_2O_7 = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{U_2O_7}.$$

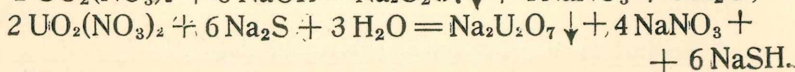
§ 76. **Amoniako, šarmų, šarmingųjų metalų sulfidų bei acetatų veikimas.** — Sakytieji reagentai išskiria iš uranilo druskų tirpalų *geltonas diuranatų nuosėdas*; taip, antai:



$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6\,[NH_4]OH = [NH_4]_2U_2O_7 \downarrow + 4\,[NH_4]NO_3 + 3\,H_2O;$$

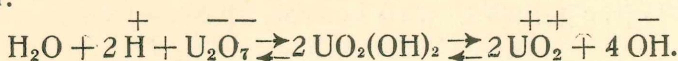


$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6\,NaOH = Na_2U_2O_7 \downarrow + 4\,NaNO_3 + 3\,H_2O;$$



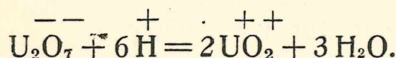
$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6\,Na_2S + 3\,H_2O = Na_2U_2O_7 \downarrow + 4\,NaNO_3 + 6\,NaSH.$$

R e a k c i j ų m e c h a n i z m a s. — Uranilo druskų bazė, t.y. uranilo hidroksidas[45]-$UO_2(OH)_2$ yra amfoterinis hidroksidas; taigi, elektrolitinė disociacija gali čia vykti dvejopu būdu:

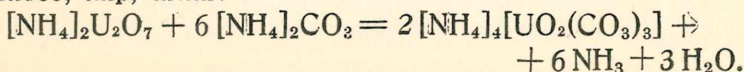


Kuria linkme nukrypsta čia disociacija, pareina nuo hidrogeno jonų-H^+ ir nuo hidroksilo jonų-OH^- koncentracijų ir būtent: hidrogeno jonų-H^+ pertekliui esant, ji nukrypsta viršutinio iešmelio linkme, o hidroksilo jonų-OH^- pertekliui esant, ji nukrypsta apatinio iešmelio linkme.

D i u r a n a t ų t i r p i n g u m a s. — (i) Ištirpsta rūgštyse:



(ii) Ištirpsta amonio karbonato, natrio hidrokarbonato[46] tirpaluose, taip, antai:



P a s t a b a. — (i) Virinant kompleksinių junginių

$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$, $[NH_4]_4[UO_2(CO_3)_3]$

tirpalus, gali eiti į nuosėdas diuranatai, ypač jei dirbamame tirpale buvo dar aliuminio, berilio, vanadžio ir kitų metalų druskų.

(ii) Nelakios organinės rūgštys, o taip pat ir hidroksilaminas sulaiko uraną tirpale.

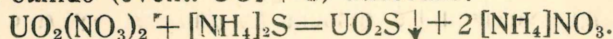
§ 77. **Hidrosulfido veikimas.** — Tik iš dalies teišskiria nuosėdas iš neutralių tirpalų, o iš parūgštintų — visai nebeišskiria.

---

[45] Nepastovus junginys.

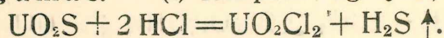
[46] Paprastoji soda-Na_2CO_3 jau kiek menkiau tetirpina diuranatų nuosėdas; bendrai, jeigu prie amonio karbonato ar natrio hidrokarbonato būtų pridėta daug šarmų, atsiranda diuranatų nuosėdų.

§ 78. **Amonio sulfido veikimas.** — Iš lėto išskiria rusvas uranilo sulfido (event. $UO_2 + S$) nuosėdas:



$$UO_2(NO_3)_2 + [NH_4]_2S = UO_2S\downarrow + 2\,[NH_4]NO_3.$$

T i r p i n g u m a s. — (i) Ištirpsta rūgštyse; taip, antai:



$$UO_2S + 2\,HCl = UO_2Cl_2 + H_2S\uparrow.$$

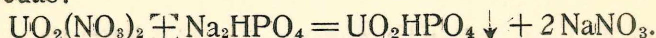
(ii) Ištirpsta amonio karbonate:



$$UO_2S + 3\,[NH_4]_2CO_3 = [NH_4]_4[UO_2(CO_3)_3] + [NH_4]_2S.$$

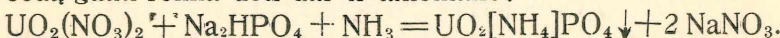
P a s t a b a. — Hidroksilamino ir nelakių organinių rūgščių esant, uranas gali likti čia tirpale.

§ 79. **Natrio fosfato veikimas.** — Išskiria gelsvai baltas nuosėdas:



$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = UO_2HPO_4\downarrow + 2\,NaNO_3.$$

Gautos čia nuosėdos blogai duodasi filtruojamos, geresnių nuosėdų gauti reikia dėti dar ir amoniako:



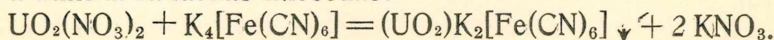
$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = UO_2[NH_4]PO_4\downarrow + 2\,NaNO_3.$$

N u o s ė d ų t i r p i n g u m a s. — Ištirpsta amonio karbonate, natrio hidrokarbonate, praskiestose mineralinėse rūgštyse.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Dirbamąjį tirpalą išgarina iki mažo tūrio, pašarmina konc. amoniaku[47], neutralizuoja konc. acto rūgštimi[48] ir suleidžia su 1-N Na_2HPO_4 tirpalo pertekliumi; dabar visa virina. Baltos nuosėdos rodys urano esant.

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Kad reakcija pasisektų, reikia turėti urano 0,2—0,3 mgr.

§ 80. **Kalio geležies (II) heksacianido veikimas.** — Išskiria tamsiai raudonas nuosėdas:



$$UO_2(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] = (UO_2)K_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2\,KNO_3.$$

---

[47] Rekia vengti amoniako didelio pertekliaus.

[48] Acto rūgšties galima pilti ir iki silpnai rūgščios reakcijos.

Pasidaręs čia kalio uranilo geležies (II) heksacianidas dažnai sudaro koloidalų tirpalą, taigi, šioj reakcijoj nuosėdų galima ir visai nepastebėti; todėl į dirbamąjį mišinį reikia įvesti elektrolitų: NaCl, HCl[49] ir t.t., kurie galėtų koaguliuoti atsiradusį čia hidrozolį.

Nuosėdų tirpingumas. — Ištirpsta amonio karbonate, prask. rūgštyse (HCl, HNO_3, H_2SO_4).

Reakcijos atlikimas. — Parūgštintą 6-valenčio urano tirpalą išgarina iki 0,2 ccm tūrio, suleidžia su 5-N NaCl 10 ccm ir paskui su 1-N $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 ccm; visą mišinį laiko šaltą 15 min. Tamsiai raudonos nuosėdos rodys urano esant. Vanadis, titanas, berilis[50] neužstoja čia urano nuosėdų spalvos[51].

Jautrumas. — Esant urano 0,5 mgr, nuosėdos yra visai ryškios, o urano 0,1 mgr esant, atsiranda tik raudona spalva (2—5 min. praslinkus).

Pastaba. — Geležis ir varis kenkia sakytajai reakcijai, kadangi nuo jų pasidaro ryškių spalvų (mėlynos, tamsiai raudonos) nuosėdų. Geležiai, variui, o iš dalies ir titanui atskirti tenka veikti amonio sulfidu, gautos nuosėdos suplakti su konc. amonio karbonato tirpalu ir visas mišinys filtruoti; ant filtro lieka: geležis, titanas, varis ir kai kurie kiti metalai (sulfidų ar hidroksidų pavidalu), o į filtratą pereina uranas.

§ 81. **Natrio peroksido veikimas.** — Suleidžiant urano tirpalą su sausu natrio peroksidu (reagento tenka imti mažomis porcijomis keletą sykių), urano junginiai duodasi paver-

---

49 Antra vertus, bent kiek didesni druskos rūgšties kiekiai būtų čia kenksmingi — galėtų ištirpti kalio uranilo geležies (II) heksacianido nuosėdos.

50 Mažesni, negu 20 mgr, berilio kiekiai reakcijos sąlygomis negali sudaryti nuosėdų.

51 Vanadis padaro žalsvai geltonos spalvos, o titanas — oranžiniai geltonos spalvos nuosėdų; šių nuosėdų esant, vis dar galima pastebėti tamsiai raudona kalio uranilo geležies (II) heksacianido spalva.

čiami tirpiu natrio peruranatu-$(Na_2O_2)_2UO_4$; ryšiumi su šiuo tirpalas įgauna geltonos spalvos, jei tirpalo 20 ccm būtų urano 0,5—1 mgr, o jei būtų urano 5 mgr ar daugiau, geltona spalva virsta raudona. Toksai tirpalas galima virinti 2—5 minutes — urano nuosėdų neatsiranda, bet virinant ilgesnį laiką (10 minučių ar daugiau), dalis natrio peruranato susiskaido, besidarant netirpaus natrio diuranato-$Na_2U_2O_7$[52].

Pastaba. — Hidroperoksidas-H_2O_2 išskiria iš neutralių uranilo druskų tirpalų geltonas perurano rūgšties-$UO_4 . 2H_2O$ nuosėdas, tačiau chloridai, sulfatai, acetatai, oksalatai, tartratai, acetatai, palaidi šarmai, amonio karbonatas gali sulaikyti čia uraną tirpale.

§ 82. **Reakcija su alizarinu.** — Uranilo druskos padaro su alizarinu charakteringos mėlynos spalvos laką.

Reakcijos vykdymas. — Ant filtruojamojo popierėlio, impregnuoto alizarino sulforūgšties natrio druskos tirpalu, uždeda tiriamojo skystimo 1 lašą. Urano esant, atsiranda mėlyna dėmė net ir be amoniako, jeigu tik tirpalas nebuvo rūgštus[53].

Pastaba. — Geležis ir chromas daro sakytąją reakciją, šiaip labai ryškią ir jautrią, neaiškią.

§ 83. **Palaidų metalų veikimas.** — Palaidi metalai (Zn, Cd) redukuoja uranilo druskas parūgštintame tirpale iki nepastovių 4-valenčio urano druskų; tirpalas nusidažo čia žaliai.

§ 84. **Sausos reakcijos.** — Urano junginiai nudažo oksidacijos liepsnoj borakso stiklelius raudonai geltona spalva, o fosforo druskos stiklelius — geltona; ataušinti stikleliai atrodo geltoni, event. geltonai žali. Redukcijos liepsnoj stikleliai turi, bendrai imant, žalią spalvą.

---

[52] Natrio diuranato nuosėdų pasidaro daug greičiau (net 1 minutę pavirinus), jei dirbamame mišiny būtų dar ir geležies.

[53] Jei tirpalas būtų rūgštus, dėmė reikia laikyti amoniako garuose.

Titanas—Ti.

§ 85. Karališkasis vanduo pigiai tirpdo palaidą titaną bei jo vartojamus technikoj lydinius. Palaidą titaną ir jo junginius ypač gerai tirpdo hidrofluoridas; sieros rūgštis veikia čia menkiau[54].

Kai reikia paversti titanas bei jo junginiai tirpia substancija, dažniausiai tai atlieka, lydydami kvarco tigly drauge su 6 dalimis kalio hidrosulfato-$KHSO_4$, ar kalio disulfato-$K_2S_2O_7$ (žiūr. E. K. A. § 355)[55] ir gautąjį lydinį tirpindami dideliame šalto vandens kieky.

Reakcijos mechanizmas. — Titanas virsta čia sulfatu:

$$TiO_2 + 4KHSO_4 = 2H_2O + Ti(SO_4)_2 + 2K_2SO_4,$$

kuris ir duodasi šalto vandens poveikiu tirpinamas.

Pastaba — Jei netirpi titano substancija būtų sulydyta su natrio peroksidu ir lydinys ekstraguotas vandeniu, žymi dalis titano gali patekti į netirpias liekanas.

§ 86. **Hidrolizio reakcija.** — Vanduo pigiai hidrolizuoja 4-valenčio titano druskas, iš pradžių pasidarant dar tirpių titanilo druskų; taip, antai:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O = TiOSO_4 + H_2SO_4.$$

Ilgesnį laiką virinant titano druskų vandeninį tirpalą, hidrolizis vyksta toliau — pasidaro netirpaus titano 2-oksido („metatitano rūgšties“):

$$TiOSO_4 + 2H_2O = TiO_2.H_2O \downarrow + H_2SO_4,$$

$$\text{arba: } \overset{++}{TiO} + 2H_2O = TiO_2.H_2O \downarrow + 2\overset{+}{H}.$$

---

[54] Taip, antai, kaitintas TiO_2 visai nesiduoda sieros rūgšties veikiamas. Antra vertus, ir nuo hidrofluorido gali susidaryti komplikacijų: kalio druskų esant, pasidaro mažai tirpaus kalio titano heksafluorido-$K_2[TiF_6]$.

[55] Raudonai įkaitintas lydinys čia turi būti laikomas ant liepsnos arti valandos.

Titano 2-oksido savybės. — Rūgščių veikiamas virsta tirpia substancija, o aukštesnėj temperatūroj ir vandens pertekliui esant, vėl eina į nuosėdas. Pažymėtina, jog garinant titano haloididų tirpalus drauge su konc. azoto rūgštimi, atsiranda daug netirpaus titano 2-oksido hidrato; tokios, antai, rūgštys, kaip HCl, HBr, HF, $HClO_4$, to, bendrai imant, nepadaro.

Pastaba. — Pasinaudojant sakytąja hidrolizio reakcija, pigu atskirti titanas nuo Cr, Fe, Al iš vieno šono ir nuo V bei W iš kito šono.

(i) Titano atskyrimas nuo Cr, Fe, Al. — Jei tiriamoji substancija menkai tetirpsta rūgštyse, lydo ją su $KHSO_4$ ir, ekstragavę lydinį šaltu vandeniu, tirpalą (iš pradžių skaidrų) virina pusvalandį; Cr, Fe, Al pasilieka tirpale, o Ti ($TiO_2.H_2O$ pavidalu) — nuosėdose. Jei tiriamoji substancija yra tirpalo pavidalu, tai suleidžia ją su amoniaku iki šarmingos reakcijos, pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, stropiai plauna vandeniu ir paskui tirpdo mažame 10-N H_2SO_4 kieky; gautąjį tirpalą suleidžia su vandens pertekliumi ir virina pusvalandį; Cr, Fe, Al pasilieka tirpale, o Ti ($TiO_2.H_2O$ pavidalu) — nuosėdose.

(ii) Titano atskyrimas nuo V ir W. — Tiriamąją substanciją išgarina sausai drauge su azoto rūgštimi, o liekanas lydo nikelio tigly su soda ir potašu; gautąjį lydinį ekstraguoja karštu vandeniu, o neištirpusią substanciją stropiai plauna ant filtro karštu vandeniu; V, W pasilieka tirpale, o Ti($TiO_2.H_2O$ pavidalu) — nuosėdose.

§ 87. **Šarmų, šarmingųjų metalų karbonatų, amoniako veikimas.** — Išskiria titano 2-oksido hidrato-$TiO_2.2H_2O$, event. $Ti(OH)_4$ nuosėdas:



$$Ti(SO_4)_4 + 4KOH = TiO_2.2H_2O\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Pastaba. — (i) Vartojant nusodinamajai reakcijai koncentruotus šarmus (6-N ar didesnės koncntracijos), dalis titano lieka tirpale net ir virimo temperatūroje.

(ii) Hidroksilamino esant dirbamame tirpale, amoniakas nenusodina viso titano.

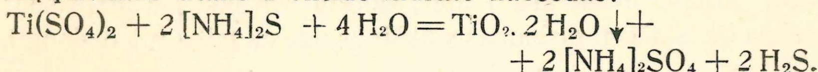
Titano 2-oksido savybės. — $TiO_2 . 2H_2O$, pagamintas paprastoj temperatūroj, turi drebučių pavidalą; virimo temperatūroj vyksta dehidratacijos procesas — pasidaro miltelių pavidalo $TiO_2 . H_2O$, kuris jau daug blogiau tesiduoda rūgščių tirpinamas, negu $TiO_2 . 2H_2O$. Pažymėtina, jog ir paprastoj temperatūroj, ilgesniam laiku praslinkus, dehidratacijos procesas:



$$TiO_2 . 2H_2O \rightarrow TiO_2 . H_2O$$ [56]

labai stipriai pasireiškia.

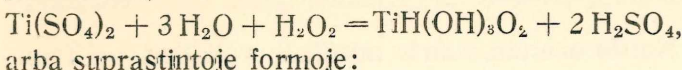
§ 88. **Amonio sulfido veikimas.** — Išskiria baltas drebučių pavidalo titano 2-oksido hidrato nuosėdas:



$$Ti(SO_4)_2 + 2[NH_4]_2S + 4H_2O = TiO_2 . 2H_2O \downarrow + $$
$$+ 2[NH_4]_2SO_4 + 2H_2S.$$

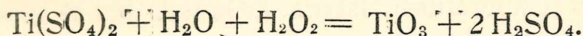
Pastaba. — Mišinio virimo temperatūroj pasidaro $TiO_2 . H_2O$, kuris (žiūr. § 86) jau menkiau tetirpsta rūgštyse.

§ 89. **Hidroperoksido veikimas.** — Oksiduoja parūgštintame tarpe titano junginius iki tirpaus titano peroksido (hidropertitanato):



$$Ti(SO_4)_2 + 3H_2O + H_2O_2 = TiH(OH)_3O_2 + 2H_2SO_4,$$

arba suprastintoje formoje:



$$Ti(SO_4)_2 + H_2O + H_2O_2 = TiO_3 + 2H_2SO_4.$$

Ryšiumi su šiuo dirbamasis tirpalas nusidažo charakteringa geltona, event. oranžine spalva.

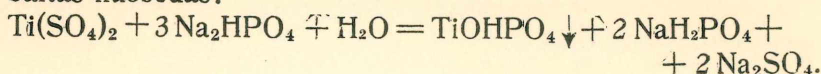
Jautrumas. — Dar esant dirbamojo tirpalo 10 ccm titano 0,1 mgr, atsiranda geltona spalva; didesnių titano kiekių esant, atsiranda ir raudonai oranžinė spalva. W, Cr, Mo ir ypač V užstoja Ti spalvą, o HF visai suardo ją.

Pastaba. — Kadangi TiO_3 yra tirpus junginys, tai, H_2O_2 esant, titano 2-oksido hidratų nuosėdos greičiau duodasi

[56] Dehidratacijos proceso produktai gali būti daug painesnės sudėties, negu $TiO_2 . H_2O(H_2TiO_3)$, taigi šioji formula turi tik schemos pobūdį.

rūgščių tirpinamos. Pažymėtina, jog ir šarmingame tarpe H_2O_2 (event. Na_2O_2) gali tirpdyti titano 2-oksido hidratų nuosėdas, pasidarant vadinamiems pertitanatams[57]. Pertitanatai yra gana pastovūs junginiai šaltuose tirpaluose; virimo temperatūroj jie susiskaido ir būtent: amonio pertitanatas gana greitai, o natrio, kalio — maždaug 5 minutėms praslinkus.

§ 90. Natrio fosfato veikimas. — Natrio hidrofosfatas-Na_2HPO_4 išskiria iš silpnai parūgštintų[58] titano druskų tirpalų baltas nuosėdas:

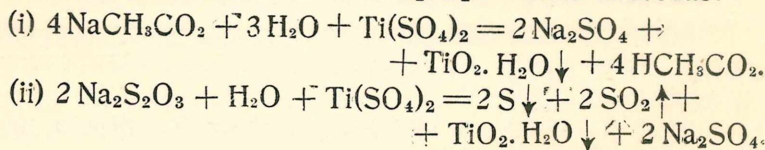


$$Ti(SO_4)_2 + 3\,Na_2HPO_4 + H_2O = TiOHPO_4\downarrow + 2\,NaH_2PO_4 + 2\,Na_2SO_4.$$

Reakcijos jautrumas. — Dirbamojo tirpalo 25 ccm[59] titano esant arti 1 mgr, sakytų nuosėdų jau atsiranda; reikia tik išlaikyti dirbamasis mišinys ilgesnį laiką (pusvalandį).

Pastaba. — Esant hidroperoksido-H_2O_2 (o iš dalies ir natrio peroksido-Na_2O_2), sakytų nuosėdų nebepasidaro; kad nuosėdų vis dėlto galima būtų gauti, šaltas dirbamasis tirpalas reikia suleisti dar su kietu natrio sulfitu-Na_2SO_3 ir palaukti pusvalandį; redukcijos reakcijai įvykstant, iš lėto atsiranda baltų $TiOHPO_4$ nuosėdų.

§ 91. Natrio acetato, natrio tiosulfato veikimas. — Tirpalo virimo temperatūroj išskiria $TiO_2 . H_2O$ baltas nuosėdas:



(i) $4\,NaCH_3CO_2 + 3\,H_2O + Ti(SO_4)_2 = 2\,Na_2SO_4 + TiO_2 . H_2O\downarrow + 4\,HCH_3CO_2.$

(ii) $2\,Na_2S_2O_3 + H_2O + Ti(SO_4)_2 = 2\,S\downarrow + 2\,SO_2\uparrow + TiO_2 . H_2O\downarrow + 2\,Na_2SO_4.$

[57] Pertitanatų sudėtis būna įvairi, destis kokios koncentracijos, temperatūra, nusodinamieji metodai, taip, antai, žinomi $Na_2O_2 . TiO_3 . 3\,H_2O$, $[NH_4]_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$ ir t.t.

[58] Reagento, t. y., natrio hidrofosfato, būtinai turi būti dideli kiekiai; taip, antai, jei bendras dirbamojo mišinio tūris sudaro 25—30 ccm, tai 1-N Na_2HPO_4 turi būti čia nemažiau, kaip 10 ccm.

[59] Jei dirbamame tirpale būtų sieros rūgšties, tai jos koncentracija neturi būti iš viso didesnė, kaip 0,7-N (kai pridėta ir Na_2HPO_4 tirpalo).

Pastaba. — Nelakios organinės rūgštys (vynuogių rūgštis, citrinos rūgštis ir pan.) sulaiko natrio acetato, lygiai kaip ir amoniako, šarmų, šarmingųjų metalų karbonatų, veikimą titano druskų atžvilgiu.

§ 92. **Kalio geležies (II) heksacianido veikimas.** — Nudažo titano tirpalus oranžiniai geltona, event. rusva spalva; esant bent kiek didesnių titano kiekių, iš lėto atsiranda čia ir rusvų nuosėdų.

§ 93. **Reduktorių veikimas.** — (i) Palaidi metalai (Zn, Cd, Sn) parūgštintame tirpale redukuoja 4-valentį titaną iki 3-valenčio, atsirandant charakteringai violetinei spalvai.

(ii) H_2S, SO_2 parūgštintame tirpale neredukuoja 4-valenčio titano.

§ 94. **Reakcija su timolu.** — Tiriamąjį mišinį garina iki mažo tūrio, paskui suleidžia su konc. sieros rūgštimi, visa dar sykį garina, kol pasirodys sieros rūgšties sunkieji garai; skystimą, pagaliau, ataušinę, veikia jį nedideliu 1% timolo tirpalo[60] kiekiu. Titano esant, atsiranda raudonas nudažymas.

Reakcijos jautrumas. — Reakcija ši yra net jautresnė, kaip H_2O_2 reakcija. V, W būtų čia kenksmingi.

§ 95. **Chromotropinės rūgšties veikimas.** — Chromotropinė rūgštis (1 : 8 dihidroksinaftalino 3 : 6 disulforūgštis) suteikia titano tirpalams nudažymą nuo geltonos iki rusvai raudonos spalvos.

Reakcijos atlikimas. — Uždeda ant filtruojamojo popierėlio chromotropinės rūgšties lašą ir tiriamojo skystimo lašą. Titano esant, dėmė įgauna nuo geltonos iki rusvai raudonos spalvos.

Pastaba. — (i) Jei dirbamame mišiny būtų dar ir Hg, Ag, Fe, reakciją veda šiuo būdu. Tiriamojo skystimo keletą

[60] Reagentas — 1% timolo tirpalas paruošiamas šiuo būdu: sausą timolą tirpina konc. acto rūgšty ir gautąjį skystimą atskiedžia 10% alkoholiu, kol susidaro viso labo 1% timolo tirpalas.

lašų uždeda ant laikrodžio stiklo, suleidžia su nedideliu $SnCl_2$ tirpalo pertekliumi ir visa švelniai šildo. Nuosėdoms nusistojus, skaidraus skystimo 1 lašą (iš laikrodžio stiklo) uždeda ant chromotropinės rūgšties suvilgyto filtruojamojo popierėlio.

(ii) Jei dirbamame mišiny būtų dar ir U, reakciją veda šiuo būdu. Tiramąjį tirpalą neutralizuoja amoniaku, suleidžia su Na_2S tirpalu ir, pagaliau, visa suplaka su amonio karbonato tirpalo pertekliumi. Gautas nuosėdas nufiltruoja, tirpina rūgštyse ir skaidraus tirpalo 1 lašą uždeda ant chromotropinės rūgšties suvilgyto filtruojamojo popierėlio.

Reakcijos jautrumas. — Titano dar esant 0,005 mgr vienam laše, reakcija jau pasiseka. Zr ir Mo čia nebūtų kenksmingi.

§ 96. **Sausos reakcijos.** — (i) Titano junginiai nudažo karštus borakso ir fosforo druskos oksidacijos stiklelius gelsva spalva, o šaltų oksidacijos stiklelių visai nenudažo.

(ii) Titano junginiai nudažo borakso redukcijos stiklelius (šaltus ir karštus) geltonai rusva spalva, o fosforo druskos redukcijos karštus stiklelius geltonai, ir šaltus—violetiniai; violetinė spalva ypač išeina aikštėn, jei yra dar pridėta metalinio alavo[61]).

Cirkonis—Zr.

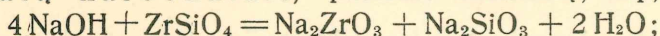
§ 97. **Palaidas cirkonis** menkai tesiduoda rūgščių tirpinamas, tačiau hidrofluoridas ir karališkasis vanduo veikia jį smarkiai.

Svarbiausis cirkonio oksidas — ZrO_2; jo druskos, sakysime $Zr(SO_4)_2$, dažniausiai ir pasitaiko analizy. Sakytų druskų iš bet kurių netirpių cirkonio junginių ($ZrSiO_4$, ZrO_2 ir t.t.) gauti, tenka vartoti lydymą su šarmais ar šar-

[61] Pridėjus kieto $FeSO_4$ šaltas fosforo redukcijos stiklelis nusidažo ryškiai raudona spalva.

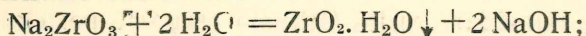
mingųjų metalų karbonatais ir su kalio hidrosulfatu (event. disulfatu).

(i) Lydant su šarmais ar šarmingųjų metalų karbonatais, pasidaro cirkonatų; taip, antai:



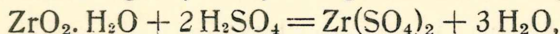
$$4\,NaOH + ZrSiO_4 = Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2\,H_2O;$$

jei gautasis lydinys būtų veikiamas karštu vandeniu, šarmų perteklius ir silikatai ištirptų, o cirkonatas virstų netirpiu (vandeny) cirkonio oksido hidratu[62]:

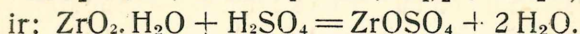


$$Na_2ZrO_3 + 2\,H_2O = ZrO_2 . H_2O \downarrow + 2\,NaOH;$$

pasidariusios čia $ZrO_2 . H_2O$ nuosėdos duodasi ištirpinamos, jei yra virinamos ilgesnį laiką drauge su sieros rūgštimi:



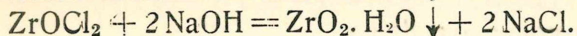
$$ZrO_2 . H_2O + 2\,H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2 + 3\,H_2O,$$



ir: $$ZrO_2 . H_2O + H_2SO_4 = ZrOSO_4 + 2\,H_2O.$$

(ii) Lydant su kalio hidrosulfatu, event. kalio disulfatu, pasidaro cirkonio sulfato, kuris jau duodasi šalto vandens tirpinamas; karštas vanduo paverčia gautąjį čia cirkonio sulfatą netirpia oksidruske įvairios sudėties (sakysime, $4\,ZrO_2 . 3\,SO_3 . 14\,H_2O$), kuri tetirpsta tik konc. sieros rūgšty.

§ 98. **Šarmų, amoniako veikimas.** — Išskiria baltą drebučių pavidalu cirkonio 2-oksido hidratą:



$$ZrOCl_2 + 2\,NaOH = ZrO_2 . H_2O \downarrow + 2\,NaCl.$$

Pastaba. — (i) Nuosėdų atsiranda net ir tuomet, jei tirpalo 10 ccm cirkonio yra viso labo 0,1 mgr; reikia tik dirbamasis mišinys suplakti ir paskui palaikyti keletą minučių.

(ii) Nelakios organinės rūgštys, o ypač vynuogių rūgštis, sulaiko čia cirkonį tirpale.

Nuosėdų savybės. — (i) Paprastoje temperatūroje naujai pagamintos nuosėdos pigiai ištirpsta prask. rūgštyse; bet, jei jų buvo gauta virimo temperatūroj, arba jei jos buvo laikomos ilgesnį laiką, įvyksta dehidratacijos procesas

[62] Vadinasi, čia įvyktų cirkonato hidrolizis.

ir pasidarę čia produktai jau nesiduoda prask. rūgščių tirpinami.

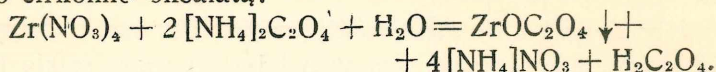
(ii) Netirpsta nei šarmų pertekliuj, nei karštam amonio chlorido tirpale.

§ 99. **Amonio sulfido veikimas.** — Išskiria taip pat, kaip ir amoniakas, baltas cirkonio 2-oksido hidrato nuosėdas.

§ 100. **Amonio karbonato veikimas.** — Išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, kurios ištirpsta reagento pertekliuje, tačiau pasidaręs čia tirpalas virimo temperatūroj vėl išskiria nuosėdas.

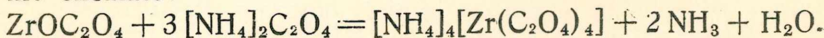
§ **101.** S u l f a t ų v e i k i m a s. — Sulfatai veikia padaro kompleksinius junginius, kurių anionai, sakysime, $[ZrO(SO_4)_2]^{--}$, $[Zr_4(OH)_8(SO_4)_6]^{----}$ ir t.t., yra gana pastovūs[63]. Įėjęs į sakytus anionus cirkonis kartais menkai terodo cirkonio jono-Zr^{++++} ir cirkonilo jono-ZrO^{++} reakcijas. Pažymėtina, jog kompleksinių cirkonio sulfatų kalio druskos nelabai tetirpsta vandeny.

§ **102.** R ū g š t y m ų r ū g š t i e s v e i k i m a s. — Rūgštymų rūgštis ir jos druskos iš pradžių išskiria baltą didelio tūrio cirkonilo oksalatą:



$$Zr(NO_3)_4 + 2\,[NH_4]_2C_2O_4 + H_2O = ZrOC_2O_4 \downarrow + 4\,[NH_4]NO_3 + H_2C_2O_4.$$

N u o s ė d ų s a v y b ė s. — Cirkonilo oksalatas tirpsta amonio oksalato pertekliuje, kadangi čia pasidaro kompleksinio oksalato:

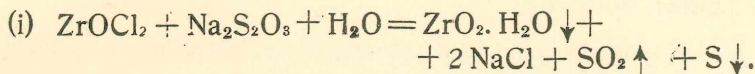


$$ZrOC_2O_4 + 3\,[NH_4]_2C_2O_4 = [NH_4]_4[Zr(C_2O_4)_4] + 2\,NH_3 + H_2O.$$

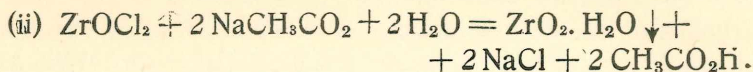
---

[63] Dar pastovesnis yra cirkonio heksafluorido jonas-$[ZrF_6]^{--}$, jam suardyti reikia garinti drauge su konc. sieros rūgštimi ar, bendrai, imtis kitų griežtų priemonių. Pažymėtina dar, jog $K_2[ZrF_6]$, lygiai kaip ir $K_2[TiF_6]$, menkai tetirpsta vandeny.

§ 103. **Natrio acetato, natrio tiosulfato veikimas.** — Išskiria ypač virimo temperatūroj $ZrO_2.H_2O$ nuosėdas:



$$(i)\quad ZrOCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = ZrO_2.H_2O\downarrow + 2\,NaCl + SO_2\uparrow + S\downarrow.$$



$$(ii)\quad ZrOCl_2 + 2\,NaCH_3CO_2 + 2\,H_2O = ZrO_2.H_2O\downarrow + 2\,NaCl + 2\,CH_3CO_2H.$$

§ 104. Hidroperoksido veikimas. — Praskiestas (3%) hidroperoksido tirpalas neišskiria nuosėdų iš parūgštintų cirkonio tirpalų; konc. hidroperoksido tirpalas (30%) gali išskirti iš silpnai parūgštintų cirkonio tirpalų didelio tūrio baltas $HOOZr(OH)_3$ nuosėdas. Dar lengviau pasidaro čia tokių nuosėdų, jei yra pridėta amoniako. Veikiant cirkonio tirpalus drauge su šarmais dar ir hidroperoksidu, event. natrio peroksidu, pasidaro tirpių percirkonatų, kurie tačiau virimo temperatūroj duodasi suardomi ir išskiria nuosėdas.

§ 105. **Reakcija su kurkumo dažais.** — Parūgštintieji druskos rūgštimi cirkonio tirpalai nudažo kurkumo popierėlį raudonai oranžine spalva, kuri pasidaro ypatingai ryški, popierėlį išdžiovinus (ant vandens pirties).

Reakcijai kenkia 4-valentis titanas, 3-valentė geležis ir boro rūgšties dideli kiekiai.

§ 106. **Reakcija su alizarino sulforūgštimi.** — Alizarino sulforūgštis, veikdama cirkonio druskas, padaro junginius[64] violetiniai raudonos ar raudonos spalvos. Šie junginiai turi koloidų pavidalą ir iš dalies gali sudaryti koloidalų tirpalą. Čia labai svarbu pažymėti, jog sakytieji

[64] Tokių junginių molekulose cirkonio 1 atomas surištas yra su alizarino sulforūgštimi 1 molekula.

spalvoti cirkonio junginiai išsilaiko ir druskos rūgšties tirpale, tuo tarpu kitų metalų analoginiai junginiai duodasi druskos rūgšties suardomi.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su alizarino sulforūgštimi („Alizarinas S") ir pila 2-N druskos rūgštis. Cirkonio esant, atsiranda ir išsilaiko violetiniai raudona ar raudona spalva.

Jautrumas. — Dar esant cirkonio 0,02 mgr tirpalo 1 ccm, reakcija yra ryški.

Pastaba. — Fluoridai gali visai suardyti sakytąją spalvą[65]; be to, reakcijai kenkia natrio acetatas, dideli sulfatų ir konc. druskos rūgšties kiekiai.

§ 107. Reakcija su natrio fosfatu. — Fosforo rūgštis ir fosfatai bendrai išskiria iš parūgštintų cirkonio druskų tirpalų baltas $Zr(HPO_4)_2$, $Zr(OH)PO_4$ nuosėdas.

Reakcijos atlikimas. — Dirbamąją substanciją išgarina beveik sausai, paskui suleidžia su konc. H_2SO_4 2 ccm[66] ir vėl garina, bet tik kol pasidarys sunkieji H_2SO_4 garai; likusią substanciją aušina ir suleidžia su vandens 5 ccm (atsargiai! konc. H_2SO_4 tinška!). Taip paruoštąjį skaidrų (esant reikalui, galima perfiltruoti) tirpalą suleidžia su 3% H_2O_2 10 ccm ir, pagaliau, su 1-N Na_2HPO_4 10 ccm. Cirkonio esant, atsiranda, kartais tik pusvalandžiui praslinkus, baltų nuosėdų.

Pastaba. — (i) Reakcija ši yra labai charakteringa cirkonio bei cirkonilo jonams, nes kiti kationai sakytomis sąlygomis negali sudaryti nuosėdų: reikia tik žiūrėti, kad sieros rūgšties koncentracija iš viso nebūtų didesnė, kaip 20%, nes tuomet ir cirkonis menkai tesiduoda nusodinamas.

---

[65] Pasilieka tuomet geltona alizarino spalva.

[66] Konc. sieros rūgšties 2 ccm vietoj galima imti ir paskui garinti 2-N sieros rūgšties 40 ccm.

(ii) Jei tiriamoj substancijoj negalėtų būti titano, nėra reikalo dėti H_2O_2 tirpalo[67], taip pat galima kiek sumažinti pridedamos sieros rūgšties kiekiai.

(iii) Pažymėtina, kad toje pačioje dirbamojo mišinio porcijoj galima aptikti ir titanas: titano esant, dirbamojo mišinio spalva (nuo H_2O_2) bus geltonai oranžinė. Be to, čia galima atlikti ir tokia patikrinamoji reakcija: nufiltravę cirkonio fosfato nuosėdas, filtratą suleidžia su natrio sulfito - Na_2SO_3 milteliais, iki pranyks geltono skystimo spalva, ir laiko pusvalandį; baltos nuosėdos rodys titano esant.

§ 108. Cirkonilo chlorido reakcija. — Iš prisotintų cirkonio tirpalų druskos rūgšty išsiskiria $ZrOCl_2 . 8 H_2O$ nuosėdos charakteringų, blizgančių, lyg šilkas, adatų pavidalu.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su amoniaku, pasidariusias nuosėdas tirpina druskos rūgšty ir skystimą garina ant vandens pirties beveik sausai; liekanas dabar tirpina mažiausiame vandens kieky ir į tirpalą įlašina konc. druskos rūgšties. Cirkonio esant, pasidaro adatų pavidalo (ištirti po mikroskopu!) kristalų, kurių forma išeina dar ryškesnė, palaikius dirbamąją substanciją ant vandens pirties ir paskui vėl ją ataušinus.

§ 109. *Cirkonio acetilo acetonato reakcija.* — Cirkonio acetilo acetonatas -$Zr(C_5H_7O_2)_4$, anglies 2-sulfido veikiamas, padaro raudonos spalvos nudažymą.

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su acetilo acetonu-$CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$, dėdami reagento mažomis porcijomis, ir paskui su konc. sodos tirpalo gana dideliais kiekiais. Dabar visa laiko pusvalandį, paskui pasidariusias nuosėdas ($Zr(C_5H_7O_2)_4 . 10H_2O$) suplaka su anglies 2-sulfidu ir atsargiai šildo. Raudona spalva rodys cirkonio esant.

[67] H_2O_2 esant, negali susidaryti netirpaus titano fosfato, event. titanilo fosfato.

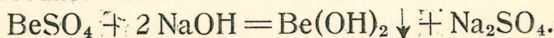
Berilis—Be.

§ **110.** Berilis savo chemijos savybių atžvilgiu yra kiek panašus į aliuminį, o iš dalies — į cinką ir net į magnį.

Metalinis berilis ištirpsta šarmuose ir prask. rūgštyse, bet amoniakas neveikia jo.

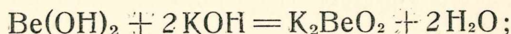
Stiprių rūgščių berilio druskos — $BeSO_4$, $BeCl_2$, $Be(NO_3)_2$ duodasi vandens poveikiu hidrolizuojamos, ir jų vandeninis tirpalas turi rūgščią lakmaus atžvilgiu reakciją, taigi berilio sudarytoji bazė yra silpna. Savo junginiuose berilis visuomet būna 2-valentis.

§ **111. Šarmų veikimas.** — Išskiria baltas drebučių pavidalo nuosėdas:



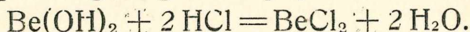
$$BeSO_4 + 2\,NaOH = Be(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

Berilio hidroksido savybės. — (i) Pigiai ištirpsta šarmų pertekliuje, pasidarant berilatams.



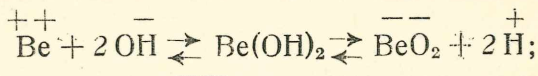
$$Be(OH)_2 + 2\,KOH = K_2BeO_2 + 2\,H_2O;$$

rūgštys taip pat lengvai gali ištirpdyti berilio hidroksidą:



$$Be(OH)_2 + 2\,HCl = BeCl_2 + 2\,H_2O.$$

Vadinasi, $Be(OH)_2$, lygiai kaip ir $Al(OH)_3$, yra amfoterinis hidroksidas ir gali disociuotis į jonus dvejopu būdu:



$$\overset{++}{Be} + 2\,\overset{-}{OH} \rightleftarrows Be(OH)_2 \rightleftarrows \overset{--}{BeO_2} + 2\,\overset{+}{H};$$

tačiau berilato jonas-$\overset{--}{BeO_2}$ yra dar silpnesnės, negu H_3AlO_3, rūgšties anionas; taip, antai, virinant berilatų šarmingus tirpalus, vėl išsiskiria $Be(OH)_2$ nuosėdos[68], jeigu tik šarmų koncentracija nėra labai didelė.

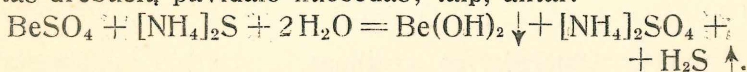
(ii) Ištirpsta amonio karbonato ir šarmingųjų metalų karbonatų tirpaluose.

---

[68] $Be(OH)_2$ nuosėdų iš lėto pasidaro ir paprastoj temperatūroj, jei berilio tirpalas šarmuose yra stipriai praskiedžiamas.

(iii) Jei berilio hidroksidas būtų pagamintas virimo temperatūroj (sakysime, virinant berilato praskiestą tirpalą), jis nebeturi drebučių pavidalo, nesudaro koloidalaus tirpalo ir blogiau tesiduoda tirpinamas ir karbonatų, ir rūgščių; kitaip sakant, toksai berilio hidroksidas bus jau „pasenęs" (žiūr. E. K. A. § 357)[69].

§ 112. Amoniako, amonio sulfido veikimas. — Išskiria baltas drebučių pavidalo nuosėdas; taip, antai:



$$BeSO_4 + [NH_4]_2S + 2H_2O = Be(OH)_2 \downarrow + [NH_4]_2SO_4 + H_2S \uparrow.$$

R e a k c i j o s j a u t r u m a s. — Dar esant berilio 0,5 mgr dirbamojo mišinio 15 ccm, reakcija virimo temperatūroj duoda ryškių nuosėdų.

113. Amonio karbonato veikimas. — Išskiria baltas berilio oksikarbonato nuosėdas, kurios pigiai ištirpsta reagento pertekliuje; pasidariusį tirpalą virinant, vėl atsiranda oksikarbonato nuosėdų.

§ 114. Hidrokarbonatų veikimas. — Hidrokarbonatai ($NaHCO_3$, $KHCO_3$) išskiria berilio oksikarbonato nuosėdas, jei tik visas dirbamasis mišinys bus laikomas gerai užkimštoj bonkutėj aukštesnėj temperatūroj.

Atviram ore hidrokarbonatai jau menkiau teišskiria berilio nuosėdas; reakcijos eiga priklauso čia nuo koncentracijos, temperatūros.

Pavyzdys. — Atviram ore virinant 1 minutę $NaHCO_3$ tirpalo 100 ccm drauge su berilio druska, ištirpsta berilio:

$NaHCO_3$ koncentracija . .	1%	1,5%	2%	5%
Ištirpusio Be mgr . . .	0,1—0,3	1—2	2—4	40—50

§ 115. Etero ir druskos rūgšties mišinio veikimas. — Etero ir druskos rūgšties mišinys tirpina berilio chloridą (s k i r t u m a s t a r p b e r i l i o i š v i e n o š o n o i r a l i u m i n i o i š k i t o š o n o).

[69] Berilio hidroksidas, ilgą laiką būdamas vandeny, „pasensta" ir paprastoj temperatūroj.

Reakcijos atlikimas. — Berilio hidroksido, oksido ar, pagaliau, oksikarbonato nuosėdas tirpdo šiltoj 6-N druskos rūgšty ir gautąjį tirpalą suleidžia su etero 1½ tūrio. Dabar dirbamąjį tirpalą aušina, įdėję mėgintuvėlį į šaltą vandenį, ir leidžia į tirpalą HCl-dujų. Pagaliau mėgintuvėlį užkemša ir laiko 15 min., o paskui dirbamąjį mišinį filtruoja per užgrūdytą filtrą ar per filtruojamąjį tiglį (žiūr. E. K. A. §§ 79—81)[70]. Į filtratą patenka visas berilis, o ant filtro lieka $AlCl_3 . 6 H_2O$, NaCl ir t.t.

§ **116. Chloroformo veikimas.** — Berilio oksiacetatas ($BeO.3Be(CH_3CO_2)_2$), kurio gauna garindami berilio hidroksidą, oksidą ar, pagaliau, oksikarbonatą drauge su konc. acto rūgštimi iki sauso, pigiai duodasi chloroformo tirpinamas (skirtumas tarp berilio iš vieno šono ir cinko, urano, titano, aliuminio iš kito šono).

Reakcijos atlikimas. — Berilio hidroksido, oksido ar, pagaliau, oksikarbonato nuosėdas veikia 6-N acto rūgštimi ir gautąjį tirpalą sukoncentruoja iki 0,5 ccm, paskui suleidžia su 99 — 100% acto rūgšties 5 — 10 ccm, ir visa garina iki sauso. Liekanas dabar apipila nusausinto chloroformo 10 ccm ir stropiai trina stikline lazdele, kol substancija bus gerai susmulkinta, event. chloroformo visai ištirpinta. Pagaliau visa filtruoja per sausą filtrą. Į filtratą patenka visas berilis ir truputis cinko.

Cinko pėdsakams pašalinti filtratą suplaka dalomame piltuvėly drauge su vandens 10 ccm[70] ir atskiria vandens sluoksnį, į kurį ir pereina patekę į chloroformą cinko pėdsakai.

---

[70] Filtras, event. filtruojamas tigiis reikia suvilgyti, prieš filtruojant, konc. druskos rūgšties (2 tūriu) ir etero, prisotinto HCl-dujų atžvilgiu (3 tūriai), mišiniu.

Filtruojamuoju metu koštuvėlis, event. filtruojamas tiglis reikia apvožti laikrodžių stiklu.

[71] Vanduo pašalina iš chloroformo sluoksnio ir kitų metalų (urano ir pan.) pėdsakus; antra vertus, jis ekstraguoja iš chloroformo sluoksnio ne daugiau, kaip 3% berilio, kadangi $BeO . 3 Be(CH_3CO_2)_2$ menkai tetirpsta vandeny.

Išgarinę dabar chloroformo sluoksnį visai sausai, liekanas ištirpinę 6-N azoto rūgšty ir tirpalą paskui praskiedę vandeniu, gautąjį tuo būdu skystimą suleidžia su amoniaku ir mišinį šildo. Baltos nuosėdos rodys berilio esant.

§ 117. **Reakcija su 1. 2. 5. 8.-tetraoksiantrachinonu**[72]. — Suleidžiant šarmingus berilio tirpalus su praskiesto 1. 2. 5. 8.-tetraoksiantrachinono tirpalo šarmuose keletu lašų, atsiranda graži rugiagėlių spalva[73].

Reakcijos atlikimas. — Paruošę 1. 2. 5. 8. - tetraoksiantrachinono 0,05% tirpalą ¼-N — ⅕-N natrio šarmuose[74], tokio skystimo keletą lašų[75] pila į tiriamąjį tirpalą, kurio koncentracija šarmų atžvilgiu turi būti ¼-N—⅕-N. Berilio esant, atsiranda sakytoji rugiagėlių spalva. Reikia tik sulyginti atsiradusį tiriamojo tirpalo spalvą su gryno reagento ir šarmų mišinio spalva[76].

Reakcijos jautrumas. — Berilis duodasi čia aptinkamas, dar esant jo 0,0005 mgr 1 ccm; tačiau amonio druskos žymiai mažina kalbamosios reakcijos jautrumą, o tartratai mažina čia jautrumą iki 7 sykių.

Pastaba. — (i) Esant aliuminio, reakciją atlieka stipriau (iki 0,5-N) pašarmintuose tirpaluose, tuomet galima aptikti berilis aliuminio lydiniuose, esant dar 0,03% berilio. Pažymėtina, kad, esant tartratų ir aliuminio drauge, 1. 2. 5. 8.-tetraoksiantrachinono visai negalima vartoti.

(ii) Varis, nikelis, kobaltas kenkia čia reakcijai; tačiau, pridėjus kalio cianido, pasidaro beveik bespalvių.

---

[72] Reagentas turi dar chinalizarino pavadinimą. E.K.A. jis pavadintas sutrumpintai; „oksiantrachinonas" (žiūr. § 493).

[73] Reagentas turi būti naujai pagamintas.

[74] 1. 2. 5. 8.-tetraoksiantrachinono tirpalas praskiestuose grynuose šarmuose turi violetinę spalvą.

[75] Tiriamojo tirpalo 10 ccm užtenka reagento 1 — 2 lašų.

[76] Tokio mišinio koncentracijos (šarmų bei reagento atžvilgiu) turi būti tos pačios, kaip ir tiriamojo tirpalo.

event. visai bespalvių kompleksinių sakytųjų metalų cianidų; tuomet jau berilio reakcija vėl gali būti ryški.

(iii) Geležis čia labai kenkia reakcijai.

(iv) Esant tiriamame tirpale magnio, reikia suardyti 1. 2. 5. 8.-tetraoksiantrachinono ir magnio hidroksido sudarytas rugiagėlių spalvos lakas, veikiant oksidatoriais, sakysime, Br_2-vandeniu. Reakciją atlieka čia šitokiu būdu. Palaido nuo aliuminio bei geležies ir amoniako neutralizuoto tiriamojo tirpalo 10 ccm suleidžia su 1. 2. 5. 8.-tetraoksichinono 0,05% tirpalo keletu lašų ir su 2-N amoniaku. Atsiradus rugiagėlių spalvai, event .nuosėdoms, dirbamąjį mišinį suleidžia su konc. amoniako 10 lašų ir paskui, suplakdami, su Br_2-vandens 5 ccm. Esant tik magnio, sakytoji rugiagėlių spalva visai pranyksta, o esant ir berilio, ji lieka; be to, netrukus išsiskiria čia kuokštų pavidalo mėlynai violetinės spalvos nuosėdos. Šiuo būdu pasiseka aptikti berilis magnio lydiniuose, dar esant 0,1% berilio.

Ceris—Ce.

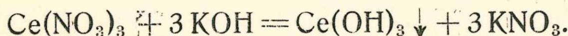
§ 118. Metalinis ceris duodasi veikiamas (truputį) net karšto vandens; jį gerai tirpdo prask. bei konc. HCl, HNO_3 ir prask. H_2SO_4 (bet ne konc. H_2SO_4). Cerio junginiai neblogai, bendrai imant, ištirpsta mineralinėse rūgštyse, tačiau cerio 2-oksidas CeO_2 tik tuomet, kai, be rūgšties, bus dar kurio nors reduktoriaus (HJ, $FeSO_4$, SO_2, H_2O_2, $SnCl_2$)[77]. Kai kurie cerio mineralai duodasi paverčiami tirpia substancija tik tuomet, kai bus lydomi drauge su Na_2O_2, $KHSO_4$ ir t.t.; o kartais cerio mineralas (sakysime, monazitas) reikia garinti su konc. H_2SO_4 keletą (4) valandų.

[77] Taip, antai, CeO_2 pigiai ištirpsta, jei yra veikiamas šiltu H_2O_2 keletą sykių atskiromis porcijomis.

§ 120. Savo junginiuose ceris būna 3-valentis ar 4-valentis; be to, esti cerio ir aukštesnio oksidacijos laipsnio — $CeO_2 . H_2O_2$, $Ce(OH)_3OOH$ (peroksido pobūdžio). 3-valentis ceris lygiai, kaip ir kiti retųjų žemių elementai, rodo gana ryškų bazogeniškumą, o 4-valentis ceris labai maža teturi bazogeniškumo, todėl $Ce(SO_4)_4$ tirpalas rodo rūgščią reakciją lakmaus atžvilgiu, o $Ce(NO_3)_4$ net negali būti iš vandeninio tirpalo izoliuotas, nes veikiai duodasi vandens hidrolizuojamas ir $Ce(NO_3)_4$ vietoj pasidaro oksidruskių, sakysime, $2\,Ce(OH)(NO_3)_3 . 9\,H_2O$[78].

3-valenčio cerio reakcijos.

§ 120. **Šarmų bei amoniako veikimas.** — Išskiria baltas nuosėdas, jei tik dirbamame tirpale nebūtų tokių, antai, nelakių organinių rūgščių, kaip vynuogių rūgštis, citrinos rūgštis:



$$Ce(NO_3)_3 + 3\,KOH = Ce(OH)_3 \downarrow + 3\,KNO_3.$$

Nuosėdų savybės. — (i) Pigiai duodasi rūgščių tirpinamos.

(ii) Oksidatoriai, sakysime, hipochloritai, veikiai paverčia jas 4-valenčio cerio hidroksidu ($Ce(OH)_4$); jau oro oksigenas gali oksiduoti $Ce(OH)_3$ nuosėdas, todėl baltos $Ce(OH)_3$ nuosėdos, ore pabuvusios, įgauna iš pradžių violetinę, o paskui geltoną spalvą[79].

§ 121. Amonio ir šarmingųjų metalų karbonatų veikimas. — Išskiria baltas karbonato-$Ce_2(CO_3)_3$ nuosėdas, kurios netirpsta reagento nedideliame pertekliuje, bet ištirpsta rūgštyse.

---

[78] Galima pagaminti tik kompleksiniai nitratai: $K_2[Ce(NO_3)_6]$, $[NH_4]_2[Ce(NO_3)_6]$ ir t.t.

[79] Jei 3-valenčio cerio karbonatų nuosėdos pabūtų ilgesnį laiką drauge su koncentruotais karbonatų tirpalais, pasidaro dvigubų karbonatų: $Ce_2(CO_3)_3 . 2Na_2CO_3 . 2H_2O$, $Ce_2(CO_3)_3 . [NH_4]_2CO_3 . 6H_2O$, $Ce_2(CO_3)_3 . K_2CO_3 . 3H_2O$ ir t.t., kurie duodasi konc. kalio karbonato tirpalo tirpinami.

§ 122. **Amonio sulfido veikimas.** — Išskiria baltas cerio hidroksido-$Ce(OH)_3$ nuosėdas, jei tik dirbamame tirpale nebūtų tokių, antai, nelakių organinių rūgščių, kaip vynuogių rūgštis, citrinos rūgštis.

§ 123. **Amonio oksalato bei rūgštymų rūgšties veikimas.** — Išskiria baltas, kristalines cerio oksalato nuosėdas, kurios duodasi mineralinių rūgščių tirpinamos.

Pastaba. — Cerio oksalatas menkai tesiduoda rūgštymų rūgšties ar rūgštymų rūgšties ir amonio oksalato mišinio tirpinamas. Taip, antai, nusodinus cerio 100 mgr cerio oksalato pavidalu ir nuosėdas paskui pavirinus 5 min. drauge su 5% $[NH_4]_2C_2O_4.H_2O$ 50 ccm ir 10% $H_2C_2O_4.2H_2O$ 5ccm mišiniu, į tirpalą pereina cerio tik 1,2 mgr.

R e a k c i j o s a t l i k i m a s. — Norėdami oksalato metodu atskirti ceris nuo kai kurių kitų elementų, o ypač nuo titano, cirkonio ir dar fosforo rūgšties, operaciją atlieka šitokiu būdu.

Tiriamąjį tirpalą iš pradžių veikia hidrosulfidu-H_2S, pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, o filtratą, pavirinę[80], veikia amoniaku bei amonio chloridu ir gautas čia nuosėdas tirpina prask. HCl; tirpalo koncentraciją sutvarko taip, kad tirpalo 10 ccm būtų cerio oksido ne daugiau, kaip 0,2 gr ir kad druskos rūgšties koncentracija būtų ne didesnė, kaip 0,5-N. Taip paruoštąjį tirpalą šildo dabar iki 60°C ir suleidžia su rūgštymų rūgštimi, imdami reagento tiek, kad dirbamojo mišinio 10 ccm būtų jo ne daugiau, kaip 0,3 gr; mišinį laiko visą naktį (jei galima, 60°C) ir paskui filtruoja. Jei čia būtų daug cirkonio, titano, fosforo rūgšties, tai oksalato nuosėdas kaitina tigly, paskui liekanas tirpina druskos rūgšty ir vėl pakartoja oksalato nusodinimą.

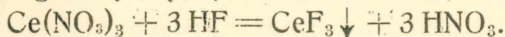
P a s t a b a. — (i) Kalcis, stroncis, baris, savaime suprantama, taip pat patenka čia į nuosėdas oksalatų pavidalu.

(ii) Oksalato metodas nėra čia labai tobulas, nes cerio dalis vis dėlto gali likti tirpale, ypač, jei mineralinės rūgšties koncentracija būtų kiek didesnė.

---

[80] Hidrosulfidui-H_2S pašalinti.

§ 124. Hidrofluorido veikimas. — Išskiria iš neutralių ar silpnai parūgštintų tirpalų baltas nuosėdas:



$$Ce(NO_3)_3 + 3\,HF = CeF_3\downarrow + 3\,HNO_3.$$

Pastaba. — Cerio fluorido nuosėdos netirpsta hidrofluoride-HF (skirtumas tarp cerio iš vieno šono ir aliuminio, chromo, geležies, mangano, cinko, nikelio, kolbato, ir ypač cirkonio, titano, urano, berilio iš kito šono).

Reakcijos atlikimas. — Norint atskirti cerį nuo cirkonio, titano, urano, berilio, o iš dalies ir nuo aliuminio, chromo, geležies, mangano, cinko, nikelio ir kobalto, reakcija tenka atlikti čia šitokiu būdu.

Sakytųjų elementų hidroksidų bei oksidų, event. oksidruskių nuosėdas, apipila 6-N HCl 5—10 ccm, mišinį išgarina beveik iki sauso, o paskui nuplauna vandeniu į platinos tiglį ar lėkštelę ir išgarina visai sausai. Liekanas dabar apipila vandens 2 ccm, konc. hidrofluorido-HF 2 ccm, 2-N HCl 3 ccm, pagaliau, vandens 7 ccm ir visa laiko ant vandens pirties 5 min. Baltos nuosėdos rodys cerio esant. Nuosėdoms nufiltruoti reikia vartoti čia kietos gumos koštuvėlis. Ant filtro liks visas ar beveik visas ceris, o į filtratą pateks visi kiti sakytųjų elementų[81].

§ 125. Hidroperoksido veikimas. — (i) Amoniako pašarmintame tarpe hidroperoksidas oksiduoja 3-valentį cerį iki tamsiai geltonos, event. oranžinės spalvos netirpių produktų: $CeO_2 . H_2O_2$, $Ce(OH)_3OOH$.

Reakcijos jautrumas. — Hidroperoksido ir amoniako reakcija yra viena jautriausiųjų ceriui aptikti, kaip tai

[81] Jei tiriamame tirpale būtų dar ir magnio bei kalcio, jie lieka nuosėdose drauge su ceriu; nuosėdose gali likti iš dalies ir bario bei stroncio. Taigi, ketvirtoji ir penktoji analitinė grupė turi būti anksčiau atskirtos.

Galimas dar daiktas, kad drauge su cerio fluorido nuosėdomis paliks ir cinko, nikelio, kobalto bei mangano pėdsakų.

eina iš tokio pavyzdžio: vandeninio cerio druskų tirpalo 60 ccm, kur cerio buvo tik 0,2 mgr, suleista buvo su 6-N amoniako 2 ccm ir paskui su 3% H_2O_2 5 ccm, paskui gautas mišinys buvo švelniai pašildytas; netrukus atsirado gana ryškių geltonų nuosėdų.

Pastaba. — Geležis ir kiti metaliniai jonai, kurie sakytos reakcijos sąlygomis duoda spalvotų nuosėdų, būtinai turi būti pašalinti prieš vykdant H_2O_2-reakciją ceriui aptikti.

(ii) Rūgščiame tarpe (esant gana daug rūgšties) hidroperoksidas neveikia 3-valenčio cerio, t. y. nenudažo ir neišskiria nuosėdų.

(iii) Neutraliame tarpe hidroperoksidas gali oksiduoti 3-valentį cerį iki 4-valenčio, ryšiumi su šiuo atsiranda geltona ar raudonai geltona spalva; kad reakcija būtų ryškesnė, patartina pridėti kieto chinino chlorido.

Reakcijos atlikimas. — Į neutralų trivalenčio cerio nitrato-$Ce(NO_3)_3$ tirpalą[82] pila 30% H_2O_2 ir paskui prideda gana daug kieto chinino chlorido. Cerio esant, atsiranda geltona ar raudonai geltona 4-valenčio cerio spalva.

Pastaba. — Torio bei cirkonio esant, reakcija nepavyksta, o titanas daro ją mažiau jautrią.

§ **126. Benzidino reakcija.** — 4-valenčio cerio hidroksidas-$Ce(OH)_4$, event. cerio 2-oksido hidratas CeO_2.aq. oksiduoja benzidiną iki mėlynos spalvos produktų (analogija su MnO_2.aq., Ni_2O_3.aq., Na_2CrO_4 ir t.t.).

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą[83] suleidžia su šarmais, mišinį virina ir filtruoja; skystimui nuvarvėjus, ant filtro (popierinio) uždeda keletą lašų benzidino tir-

---

[82] Jei tiriamoji substancija būtų sauso nitrato pavidalu, galima tiesiog apipilti ji 30% H_2O_2 (pilti lašais!) ir paskui pridėti prie mišinio kieto chinino chlorido.

[83] Tiriamasis tirpalas gali būti labai praskiestas iki didelio tūrio (100 ccm).

palo acto rūgštу. Mėlyna spalva rodys cerio čia esant[84].

Reakcijos jautrumas. — Benzidino reakcija yra net jautresnė, negu hidroperoksido ir amoniako reakcija, tačiau čia labai kenkia manganas, kobaltas, nikelis, auksas, platina, chromas (chromato jono-$\overline{CrO_4}$ pavidalu), pagaliau kiek didesni geležies kiekiai.

§ 127. **Oksidatorių veikimas.** — (i) Rūgščiame tarpe 3-valentis ceris duodasi oksiduojamas:

a) jei substancija būtų šildoma drauge su $PbO_2 + HNO_3$ ar BiO_2 (event. $NaBiO_2$) $+ HNO_3$ mišiniais;

b) jei substancija būtų šildoma drauge su amonio persulfatu, pridėjus kiek sieros rūgšties;

c) jei substancija būtų garinama drauge su konc. azoto rūgštimi.

(ii) Šarmingame tarpe 3-valentis ceris duodasi oksiduojamas iki 4-valenčio, paveikus hipochloritais, palaidu chloru bei bromu, kalio permanganatu.

4-valenčio cerio reakcijos.

§ 128. (i) 4-valenčio cerio druskų tirpalai yra visuomet nudažyti raudonai oranžine, arba (didesniam praskiedimo laipsniui esant) oranžine, event. geltona spalva.

(ii) 4-valenčio cerio druskos greit duodasi vandens hidrolizuojamos, ir todėl silpnų rūgščių druskos net visai nėra čia žinomos. Hidrolizio produk-

[84] Jei tiriamame tirpale būtų tik 3-valenčio cerio, tai šarmų ir oro oksigeno poveikiu vis dėlto pasidaro $Ce(OH)_4$, arba $CeO_2.aq.$, tuo būdu benzidinas bus čia oksiduotas iki mėlynos spalvos produktų.

tai (oksidruskės) turi didelį palinkimą sudaryti koloidalius tirpalus, bet, azoto rūgšties pridėjus, hidrozoliai čia veikiai koaguliuojasi.

§ 129. 4-valenčio cerio druskos rūgščiame tarpe pigiai duodasi redukuojamos iki 3-valenčio cerio junginių. Tai įvyksta, veikiant tokiais, antai, junginiais: HCl[85], SO_2, H_2O_2, HNO_2, $C_2O_4H_2$, $SnCl_2$, HBr, HJ, $FeSO_4$, H_2S ir t.t. Redukcijai užsibaigus, pranyksta ir charakteringa 4-valenčio cerio spalva.

Pastaba. — Pažymėtina, jog šarmingame tarpe įvyksta kaip tik grįžtamas procesas: 3-valentis ceris pigiai duodasi oksiduojamas iki 4-valenčio.

§ 130. **Sausos reakcijos.** — (i) Ceris nenudažo borakso bei fosforo druskos redukcijos stiklelių.

(ii) Oksidacijos stikleliai (ir fosforo druskos, ir borakso), karšti būdami, cerio nudažomi geltonai oranžine spalva, o ataušinti — neaiškiai geltona spalva.

---

[85] Suprantamas dalykas, HCl yra gana silpnas reduktorius, taigi redukcijos reakcija vyksta čia tik iš lėto. Redukcijos tikslams patogiau sia vartoti H_2O_2.

ANTROJI DALIS.

SISTEMINGOJO ANALIZIO EIGA.

Įvadas.

§ 131. Paprastųjų bei retųjų elementų mišinio analizio sistema yra gana komplikuota. Elementai tenka čia suskirstyti į tokias naujas analitines grupes[86].

Pirmoji, arba seleno, grupė: Se, As.

Antroji, arba volframo, grupė: W, Sb ,Sn, Mo, V, Te.

Trečioji, arba titano, grupė: Ti, Zr, Bi.

Ketvirtoji, arba aukso, grupė: Au, Hg, Pt.

Penktoji, arba sidabro, grupė: Ag, Pb.

Šeštoji, arba telurio, grupė: Te, Mo.

Septintoji, arba vario, grupė: Cu, Pb, Bi, Cd.

Aštuntoji, arba aliuminio, grupė: Al, Cr, U, V, Zn, Be, W.

Devintoji, arba nikelio, grupė: Ni, Mn, Zn, Co, Fe.

Dešimtoji, arba cirkonio, grupė: Zr, Ti.

Vienuoliktoji, arba retųjų žemių elementų, grupė: Ce ir kiti retųjų žemių elementai.

Dvyliktoji grupė: Ba, Sr, Ca.

Tryliktoji grupė: Mg, K, Na, Li.

---

[86] Bendroji analizio eiga išdėstoma čia pagal Arthur A. Noyes ir William C. Bray; žiūr. jų veikalus: „The systematic detection of the rarer chemical elements", Chemical Reviews, 1924, pusl. 277—291 ir „A system of qualitative analysis for the rare elements", New-York, 1927, pusl. 536 + xii.

I LENTELĖ

Elementų suskirstymas į grupes.

<table>
<tr><td colspan="6">Tiriamąją substanciją destiliuoja iš mišinio su 9-N HBr ir Br_2.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Destiliatas. — Seleno grupė:
Se, As.</td><td colspan="5">Likusi substancija. — Garina su HNO_3 ir $HClO_4$, kol išeis garais dalis $HClO_4$; paskui, ataušinę, suleidžia su konc. HCO_2H ir virina ilgą laiką, pagaliau filtruoja.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Nuosėdos. — Volframo grupė:
W, Sb, Sn, Mo, V, Te (oksidų bei fosfatų pavidalu.)
Titano grupė:
Ti, Zr, Bi (oksidų bei fosfatų pavidalu).
Aukso grupė:
Au, Hg, Pt (palaidų metalų pavidalu).</td><td colspan="4">Filtratas. — Garina, suleidžia su HBr, filtruoja.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Nuosėdos. — Sidabro grupė;
Ag, Pb (bromidų pavidalu).</td><td colspan="3">Filtratas. — Veikia H_2S, filtruoja.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Nuosėdos. — Telurio grupė:
Te, Mo (sulfidų pavidalu).
Vario grupė:
Cu, Pb, Bi, Cd (sulfidų pavidalu).</td><td colspan="2">Filtratas. — Atskiria fosforo rugštį, paskui veikia NH_3 ir H_2S, pagaliau filtruoja.</td></tr>
<tr><td>Nuosėdos. —
Aliuminio grupė:
Al, Cr, U, V, Zn, Be, W (hidroksidų bei sulfidų pavidalu).
Nikelio ir cirkonio grupė:
Ni, Mn, Zn, Co, Fe, Zr, Ti (hidroksidų bei sulfidų pavidalu).
Retųjų žemių elementų grupė:
Ce (hidroksido pavidalu).</td><td>Filtratas.—
Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li.</td></tr>
</table>

PASTABA. — Pigu pastebėti, kad kai kurie elementai įeina į kelias grupes; tai rodo, jog ir naujai patiektoji elementų analitiniu atžvilgiu klasifikacija vis dar nėra tobula.

I Skyrius.

Netirpi substancija. Seleno grupė.

§ 132. **Bendrieji nuostatai.** — (i) Kad kiek galima daugiau suardytų netirpią tiriamąją substanciją, garina ją su $HBr + Br_2$ mišiniu, paskui su HF ir pagaliau su $HClO_4 + HNO_3$ mišiniu; jei šiuo keliu dar ne visai įveikia netirpią substanciją, lydo ją su $K_2S_2O_7$ ar Na_2O_2, kaip tai nurodyta III skyriuje (žiūr. § 151). Tiriamojoj substancijoj esant dar ir organinių junginių[87], jau iš pat pradžių griebiasi priemonių joms suardyti.

(ii) Seleno grupę (Se, As) atskiria, destiliuodami tiriamąją substanciją iš mišinio su $HBr + Br_2$.

§ 133. **Organinių junginių suardymas.** — Šią operaciją atlieka pirmoj eilėj tokiu būdu. Į porceleninę lėkštę deda sausos tiriamosios substancijos pakankamą kiekį[88], užpila 9-N $HClO_4$ 5 ccm ir laiko mišinį ant vandens pirties; paskui sakytą šiltą mišinį suleidžia dar su konc. HNO_3 (lygin. svorio 1,52) 1 ccm, pridėdami reagento lašais. Dabar lėkštelę

---

[87] Žiūr. E. K. A. §§ 47—52.

[88] Substancijos reikia čia paimti tiek, kad, jai sudegus, liktų pelenų ne mažiau kaip 0,5 gr.

apvožia laikrodžių stiklu, šildo ant vandens pirties (bet ne ant liepsnos!), o paskui prideda mažomis porcijomis dar konc. azoto rūgšties (lyg. sv. 1,52) 2 — 3 ccm ir visa laiko ant vandens pirties ilgesnį laiką, kol visai paliaus ėję azoto oksidų garai. Taip paruošta substancija galima jau pradėti šildyti tiesiog ant liepsnos, padėjus lėkštelę ant tinklelio[89]. Jei čia atsirastų prisvilusios juodos substancijos, dirbamąją substanciją aušina, dar pila konc. HNO_3 (lyg. sv. 1,52) 1—2 ccm ir 9-N $HClO_4$ 3 ccm, o paskui visa dar garina ant liepsnos; sakytąją operaciją pakartoja, kol jau daugiau nebeliks juodos prisvilusios substancijos. Pagaliau dirbamąjį mišinį išgarina, kol bendras tūris sumažės iki 1—2 ccm. Visą šią operaciją užbaigus, organiniai junginiai iš tikrųjų jau bus visai suardyti ir pašalinti.

Suardant organinius junginius hidroperchloratu — $HClO_4$, dirbamoji substancija būtinai reikia iš pradžių šildyti ilgą laiką su konc. $HClO_4$+konc. HNO_3 mišiniu ant vandens pirties ir tik paskui galima jau garinti ji tiesiog ant liepsnos (padėjus lėkštelę ant metalinio tinklelio). Kas nusižengia šiai taisyklei, tas būtinai susilauks labai smarkios ir pavojingos eksplozijos!

§ 134. Palaidą nuo organinių junginių tiriamąją substanciją perkelia į Jenos stiklo kolbutę (50 — 75 ccm), kolbutę užkemša kamščiu, į kurį įstatomi 2 stikliniai vamzdeliai: trumpesnio vamzdelio vienas galas turi siekti kolbutės dugną, o antras galas išeina virš kamščio ir turi piltuvėlio formą; ilgesnio vamzdelio vienas galas (kolbutėj) baigiasi beveik lygiai su kamščiu, o antras galas eina toli aukštyn (kalbamojo vamzdelio aukštis — 60 cm, o išvidinis skersmuo — 0,8 cm) ir susijungia dar su kitu vamzdeliu, siekiančiu dugną mėgintuvėlio, į kurį įpilta prisotinto bromo vandens 5 ccm. Į sakytą kolbutę pila per trumpesnį vamz-

[89] Kadangi vis dėlto lieka tam tikro, nors ir nedidelio eksplozijos pavojaus (mišinys: $HClO_4$ + organinė substancija aukštesnėje temperatūroj reaguoja gana smarkiai), patartina operacijos metu laikyti dirbamoji substancija tokioj vietoj, kad, eksplozijai atsitikus, niekas nebūtų sužeistas.

delį 9-NHBr 10 ccm ir visą mišinį virina kolbutėj 10 min. Jei ištirpimo vis dar neįvyktų, pila į ataušintą kolbutę dar gryno bromo 0,5 ccm ir paskui laiko ją ant vandens pirties 10 min.; šią operaciją kartoja 2—3 sykius. Kartu su šiuomi pila į mėgintuvėlį gryno bromo (lašais), jei tik buvusio tenai bromo vandens spalva pranyktų; o tai gali įvykti dėl kylančių iš kolbutės garų. Pagaliau dirbamąjį mišinį aušina ir filtruoja per užgrūdytą ir hidrofluoridu išplautą filtrą į destiliuojamąją kolbutę, pavartodami siurbiamąją stiklinę. Mėgintuvėlį su bromo vandeniu ir kondensuotais garais rezervuoja § 136-jo destiliuojamajai operacijai[90]). Likusią ant filtro neištirpusią substanciją plauna 9-N HBr ir paskui karštu vandeniu, atmesdami perplaunmąjį skystimą.

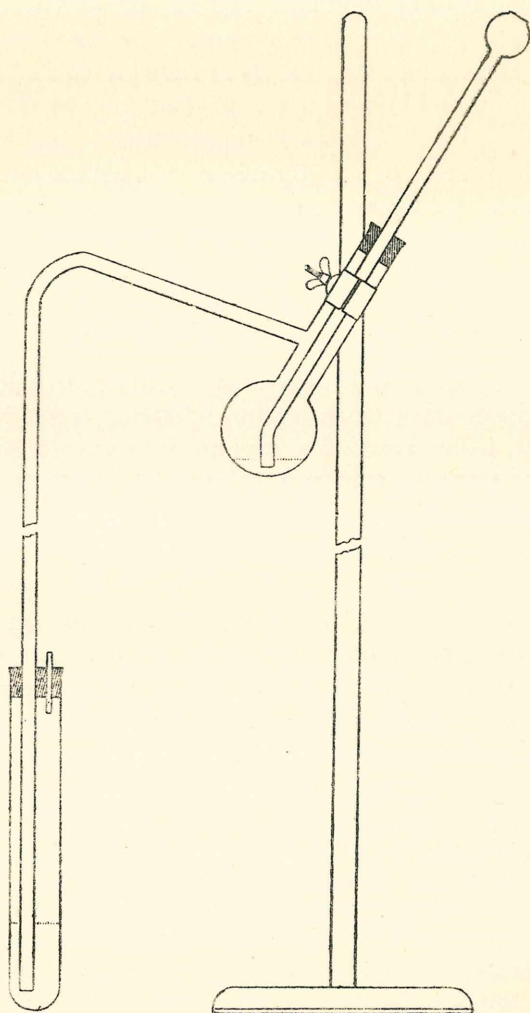
§ 135. $HBr + Br_2$ mišinio neištirpdytą substanciją (žiūr. § 134) džiovina drauge su filtru, pačią substanciją perkelia į porcelentinę lėkštelę, o popierinį filtrą sudegina ant tiglio dangtelio, event. platinos spiralėj, gautos pelenus nuberia taip pat į lėkštelę. Dabar visa apipila konc. HNO_3 (lyg. sv. 1,52) 2 ccm, garina iki sauso ir paskui nuplauna vandeniu į platinos tiglį. Vandenį išgarinę, į tiglį pila konc. HF 10—12 ccm, mišinį apvožia platinos plokštele ir laiko ant vandens pirties 15 min. ar daugiau[91]. Toliau dirbamąją substanciją suleidžia su 9-N $HClO_4$ 3 ccm ir konc. HNO_3 (lyg. sv. 1,52) 2 ccm, šildo ant vandens pirties ir paskui, nuėmę dangtelį, garina 5—10 min. ant degyklos liepsnos[92]; jei ištirpimo reakcija menkai čia tevyktų, pila dar $HClO_4$

[90] Mėgintuvėlis su visu skystimu prijungiamas paskui prie destiliuojamojo aparato (žiūr. 66 pusl.).

[91] Hidrofluoridui-HF veikiant, duodasi suardomi nestiprūs silicio, titano ir t.t. junginiai, taigi, kalbamoji operacija yra čia labai naudinga; tačiau HF tirpalo negalima garinti (be $HClO_4$) iki sauso, nes čia gali išeiti garais TiF_4. Kadangi daugelis fluoridų yra netirpūs, tai, suprantamas dalykas, jie reikia suardyti; tai ir atlieka, garindami paskui mišinį su $HClO_4$ ir HNO_3.

[92] Patartina ant platinos tiglio užmauti asbesto juostelė ir pats tiglis įdėti į didesnį geležinį tiglį ir, būtent, tuo būdu, kad platinos tiglis nepaliestų savo sienelėmis geležinio tiglio.

ir garina toliau, pridėdami pakartotinai $HClO_4$, jei tik skystimo tūris sumažėtų iki 2 ccm. Pagaliau dirbamąją substanciją išgarina beveik iki sauso ir perkelia į destiliuojamąją kolbutę, pavartodami perkeliamajai operacijai vandens ne daugiau kaip 2 — 3 ccm.



§ 136. **Seleno grupės atskyrimas.** — Surinkę, eidami § 134 ir § 135 nurodymais, į destiliuojamąją kolbu-

tę tiriamąją substanciją, sutvarko visą destiliuojamąjį aparatą pagal 66-me pusl. dedamąją figūrą.

Piešiny parodytas mėgintuvėlis yra tas pats (su bromo vandeniu ir kondensuotais garais), kuris buvo paminėtas § 134-me; šis mėgintuvėlis destiliuojamuoju metu patartina laikyti aušinamame mišiny (vanduo + ledas + NaCl), kad garų kondensacija būtų kiek galima tobulesnė. Pačią destiliuojamąją operaciją atlieka, vartodami tik nedidelę liepsną ir žiūrėdami, kad destiliacija eitų ramiai. Kai kolbutėj skystimo liks viso labo tik 3 ccm[93], operaciją nutraukia.

Destiliatas (mėgintuvėly).—Seleno grupė: As, Se.

Likusi nuo destiliacijos substancija (destiliuojamojoj kolbutėj). — Visos kitos grupės.

§ 137. Seleno grupės ištyrimas. — (i) Seleno atskyrimas ir identifikavimas. — Jei surinktojo mėgintuvėly destiliato (žiūr. § 136) spalva rodytų palaido bromo didelių kiekių esant, tai kalbamąjį skystimą suleidžia su $NaHSO_3$ tirpalu, dėdami reagento lašais ir tik tiek, kiek bus reikalinga didesnei daliai palaido bromo redukuoti; truputis palaido bromo turi dar palikti, vadinasi, mišinį paskui pašildžius ir gerai suplakus, turi dar likti silpnai geltona spalva. Dabar dirbamąjį mišinį perkelia į Erlenmeyr'io kolbutę, deda konc. $NH_2OH.HCl$ tirpalo 1—2 ccm, apvožia kolbutę laikrodžių stiklu ir šildo ant vandens pirties 5—10 minutes. Seleno esant, atsiranda raudonos, o paskui tamsios spalvos nuosėdų. Jei tokių nuosėdų atsirastų daugiau, prideda dar $NH_2OH.HCl$ tirpalo ir paskui laiko ant vandens pirties keletą minučių. Pagaliau dirbamąjį mišinį aušina ir filtruoja. Filtratas. — As.

(ii) Arseniko identifikavimas. — Filtratas suleidžiamas su konc. amoniaku iki šarmingos reakcijos ir ga-

[93] Greta destiliuojamosios kolbutės reikia turėti antroji tokio pat tūrio kolbutė su vandens 3 ccm, tąsyk galima bus gana tiksliai nustatyti, kuomet destiliuojamojoj kolbutėj skystimo iš tikrųjų lieka 3 ccm.

rinamas beveik iki sauso, liekanos apipilamos konc. azoto rūgšties 3 — 5 ccm ir garinamos dar kartą beveik iki sauso. Šiuo būdu paruošta tiriamoji substancija veikiama vandens 2 — 3 ccm ir konc. amoniako 2 — 3 ccm, ir neištirpusios čia nuosėdos, event. drumžlės nufiltruojamos. Skaidrus skystimas dabar perkeliamas į mėgintuvėlį, suleidžiamas (žiūr. E. K. A. § 154) su magnio druskos tirpalu, mišinys suplakamas ir laikomas 10—15 minučių. Baltos kristalinės nuosėdos ($Mg[NH_4]AsO_4$) rodys arseniko esant.

Patikrinamajai reakcijai čia atlikti sakytas nuosėdas nufiltruoja, plauna vandens 2 — 3 ccm, o paskui apipila (ant filtro) silpnai parūgštinto (užtenka 6-N acto rūgšties 6—8 lašų) 1-N sidabro nitrato 1 ccm. Tamsiai raudona sidabro arsenato spalva rodys arseniko esant.

Pastaba. — (i) Arsenikui identifikuoti puikiai tiktų čia ir Bettendorf'o reakcija (žiūr. E. K. A. § 157), jei tik dirbamojoj substancijoj iš tikrųjų jau nebebūtų nei seleno, nei telurio.

(ii) Arsenikas gali būti pažintas ir arseniko hidrido reakcijoj (žiūr. E. K. A. § 158)[94]. Redukcijos tikslams patartina imti metalinio aliuminio[95] ir suvilgyti filtruojamasis popierėlis gyvsidabrio 2-chlorido, bet ne sidabro nitrato tirpalu[96]. Tokiomis sąlygomis visi kiti elementai reakcijai negali kliudyti.

[94] Arseniko hidrido reakcija galima atlikti ištyrimo pačioj pradžioj, t. y. pavartojus originalią tiriamąją substanciją.

[95] Metalinis aliuminis paprastai nebūna arseniko užterštas.

[96] Sidabro nitratas gali būti lakių silicio hidridų (metaliniam aliuminy paprastai esti silicio pėdsakų) redukuotas iki metalinio, taigi juoda dėmė (Ag) čia galėtų atsirast ir nesant arseniko.

II Skyrius.

Volframo grupė. Titano grupė.

§ 138. **Bendrieji nuostatai.** — Hidroperchlorato-$HClO_4$, o paskui skruzdžių rūgšties-HCO_2H poveikiu eina į nuosėdas volframo, titano, aukso grupės. Paveikę šias nuosėdas hidrofluoridu-HF, ištirpina volframo ir titano grupes, kurias paskui atskiria nuo viena kitos, veikdami slėgiamojoj bonkutėj amoniaku ir amonio sulfidu.

§ 139. **Volframo, titano ir aukso grupių atskyrimas nuo visų kitų (V—XIII) grupių.** — Likusi nuo destiliacijos substancija (žiūr. § 136) aušinama, o paskui suleidžiama su konc. azoto rūgšties (lygin. svorio 1,52) 4 ccm; mišinys dabar virinamas toje pačioje destiliuojamoj kolbutėj, laikant kolbutę atdarą. Kai pusė skystimo bus nugarinta, pila į kolbutę 9-N $HClO_4$ 5 ccm ir vėl garina mišinį, iki liks skystimo viso labo tik arti 3 ccm. Paskui dirbamoji substancija aušinama, suleidžiama su 12-N HCO_2H 10 ccm ir perkeliama į Jenos stiklo Erlenmeyer'io kolbutę 50 ccm tūrio. Sujungus kolbutę su nedideliu grįžtamuoju šaldytuvu, visas mišinys virinamas 15 minučių, o paskui (dar karštas) filtruojamas per užgrūdytą ir hidrofluoridu išplautą filtrą; nuosėdos plaunamos ant filtro verdančiu vandeniu (2—4 ccm) ir perplaunamasis vanduo suleidžiamas drauge su filtratu.

Nuosėdos. — Volframo, titano, aukso grupės ir iki šiol dar nesuardyta netirpi substancija.

Filtratas. — Visos kitos (V—XIII) grupės.

§ 140. **Volframo ir titano grupių atskyrimas nuo aukso grupės ir nuo netirpios substancijos.** — § 139-jo nuosėdas perkelia į lydyto gintaro lėkštelę ar į platinos indą, apipila

k o n c. H F 5—10 ccm; mišinį dabar šildo ant vandens pirties 10 min., paskui aušina, filtruoja per užgrūdytą filtrą, pavartodami kietos gumos ar lydyto gintaro koštuvėlį; filtratą surenka platinos inde.

N u o s ė d o s. — A u k s o g r u p ė i r n e s u a r d y t a n e t i r p i s u b s t a n c i j a.

F i l t r a t a s. — V o l f r a m o i r t i t a n o g r u p ė s (fluoridų pavidalu).

§ 141. Volframo grupės atskyrimas nuo titano grupės.— § 140-jo f i l t r a t ą perkelia į platinos indą, suleidžia su konc. H_2SO_4 4 ccm ir visą mišinį garina ant liepsnos, iki išgaruos dalis (¼ — ⅓) sieros rūgšties; ataušinę dirbamąjį mišinį, suleidžia jį su šalto vandens 5 ccm, pridėdami vandens mažomis porcijomis.

Taip paruoštąjį dirbamąjį mišinį perkelia į 50 ccm tūrio Jenos stiklo bonkutę, suleidžia su konc. amoniako iki šarmingos reakcijos ir paskui dar su naujai pagaminto 6-N amonio sulfido 10 ccm.

Bonkutę gerai užkemša, stropiai aprišdami kamštį, paneria iki kaklelio į vandenį ir ima šildyti vandenį, kol užvirs. Jei bonkutėj nuosėdų vis dėlto liktų gana daug, aušina mišinį, prideda dar 6-N amonio sulfido daugiau, vėl paneria užkimštą bonkutę į vandenį ir vėl ima šildyti. Pagaliau laiko bonkutę verdančiam vandeny 30 minučių, retkarčiais suplakdami. Ataušinę vandenį, išima bonkutę ir filtruoja mišinį per užgrūdytą popierinį filtrą ar filtruojamąjį tiglį, pavartodami siurbiamąją stiklinę. (Jei nuosėdų būtų gana daug ar jei jos būtų oranžinės bei rusvos spalvos, perkelia jas į lėkštelę, veikia 10 minučių šiltu 3-N amoniaku ir tik tuomet filtruoja[97]). Nuosėdas plauna ant filtro karštu vandeniu, atmesdami perplaunamąjį skystimą.

[97] Tuo būdu pigiau bus atskirti molibdenas ir vanadis nuo titano grupės.

Nuosėdos. — Titano grupė[98].
Filtratas. — Volframo grupė[99].

Volframo grupės ištyrimas.

§ 142. **Stibio ir alavo atskyrimas nuo volframo, molibdeno, vanadžio ir telurio;** § 141-jo filtratas (volframo grupės nariai tiodruskių pavidalu) pilamas mažomis porcijomis į 40 ccm 6-N H_2SO_4, nuolat suplakant dirbamąją substanciją; gautas mišinys filtruojamas per filtruojamąjį tiglį, filtratas rezervuojamas § 145-jo ištyrimams, o nuosėdos plaunamos karštu vandeniu ir paskui džiovinamos 100—125° C (oro pirty). Sausos nuosėdos stropiai susmulkinamos ir perkeliamos į porceleninį laivelį 6 cm ilgio, laivelis įstumiamas į Jenos stiklo vamzdį 30 cm ilgio. Dabar vamzdžio vienas galas (artimesnis laiveliui) sujungiamas per perplaunamąjį indą (su vandeniu) su H_2S-dujų generatoriumi, o antras galas tik užkemšamas kamščiu su siauru stikliniu vamzdeliu. Per taip užtaisytą vamzdį leidžia ne labai silpną H_2S-dujų srovę; kai oras jau bus H_2S-dujų išstumtas iš vamzdžio, truputį sumažina H_2S-dujų srovę ir tuojau ima kaitinti vamzdį[100]. Palaikę vamzdį tamsaus raudonumo kaitroj (arti 600° C) 10—30 minučių, aušina jį, vis dar leisdami H_2S-dujų silpną srovę.

Juodos liekanos laively rodys volframo, molibdeno, vanadžio, stibio, alavo esant; juodas sublimatas vamzdy rodys stibio,

[98] „Titano grupėj" susitelkia dalis titano, cirkonio ar net ir visas cirkonio kiekis, jei tik čia esti ir fosforo rūgšties; be to, čionai patenka, tam tikroms kombinacijoms esant, dalis ar visas kiekis bismuto, vanadžio.

[99] „Volframo grupėj" susitelkia čia visas stibio, alavo kiekis, be to, visas volframo ir beveik visas molibdeno kiekis, jei tik jie nebuvo susiję su fosforo rūgštimi ir sudarę tirpias fosforo-molibdeno rūgšti ir fosforo-volframo rūgšti. Toj pačioj „Volframo grupėj" gali būti dalis telurio, vanadžio ar net, tam tikroms kombinacijoms esant, ir visas sakytų elementų kiekis. Pagaliau, jei arsenikas anksčiau nebuvo pašalintas, tam tikra dalis jo patenka čia į „Volframo grupę".

[100] Kaitinimo metu patartina laikyti vamzdžio dalis su porceleniniu laiveliu geležinio tinklelio lovy ir apkloti iš viršaus asbestu.

alavo, telurio esant; geltonas sublimatas rodys sieros, arseniko esant[101].

Kalbamas nuosėdas drauge su laiveliu perkelia į mėgintuvėlį, o jei sublimato vis dėlto dar liktų vamzdy, užkemša vieną vamzdžio galą guminiu kamščiu, pila konc. HCl 10 ccm, suplaka ir visa surenka anksčiau sakytame mėgintuvėly, kurį įstato dabar į stiklinę su vandeniu. Vandenį šildo tiek, kad mėgintuvėly pradėtų truputį burbuliuoti, ir paskui laiko tokioje temperatūroje 10 minučių, retkarčiais suplakdami. Pagaliau praskiedžia vandens 3 ccm, filtruoja ir perplauna, suleisdami perplaunamąjį vandenį su filtratu.

Liekanos. — Volframas, molibdenas, teluris, vanadis[102].

Filtratas. — Stibis, alavas.

Pastaba. — Pakaitintieji hidrosulfido-H_2S dujų srovėj volframo, molibdeno, vanadžio, telurio sulfidai mažiau tesiduoda konc. druskos rūgšties tirpinami; tuo būdu pasiekiamas griežtesnis atskyrimas nuo stibio ir alavo. Mažiau painioms ieškomų elementų kombinacijoms esant, galima veikti konc. druskos rūgštimi ir nekaitinti sulfidai.

§ 143. Volframo atskyrimas nuo molibdeno, telurio, vanadžio. — § 142-jo liekanas veikia konc. HCl ir konc. HNO_3 mišiniu (HCl 2—4 ccm + HNO_3 3—4 ccm), mišinį paskui laiko ant vandens pirties, iki išgaruos visas skystimas, o pagaliau liekanas apipila konc. HCl 5—10 ccm ir visa laiko, uždengę indą laikrodžių stiklu, ant vandens pirties 10 minučių. Liekanas dabar visai nusausina, švelniai kaitindami jas, bet ne aukščiau kaip iki 130°C, o toliau visai sausą substanciją apipila 2-N HCl 20—40 ccm ir švelniai virina mišinį, maišydami jį stikline lazdele 5 minutes. Geltonos nuosėdos rodys volframo esant. Nufiltravę sakytas

[101] Jei dar būtų ir seleno, jis pigiai duodasi čia sublimuojamas. Sublimatų lakumas auga, apytikriai imant, pagal tokią eilę: SnS_2, Sb_2S_3, As_2S_3, Te, Se, S.

[102] Jei arsenikas bei selenas nebuvo anksčiau atskirti, tai jie patenka čia į liekanas drauge su volframu, molibdenu, teluriu, vanadžiu.

nuosėdas, gauna filtratą, kuriame gali būti molibdeno, telurio, vanadžio[103].

§ 144. Volframo, vanadžio, molibdeno, telurio identifikavimas. — (i) Molibdenui ir teluriui identifikuoti § 143-jo filtrato žymią dalį suvartoja reakcijai su kalio tiocianatu ir cinku (žiūr. § 59), pridėdami paskui dar ir etero; molibdeno esant, atsiranda (kartais keletui minučių praslinkus) raudona spalva. Jei sakytomis sąlygomis atsirastų dar juodų nuosėdų (ant metalinio cinko paviršiaus), prideda dar druskos rūgšties ir visa šildo ilgesnį laiką, kol beliks visai maža metalinio cinko; dabar mišinį filtruoja, perplauna vandeniu ir paskui amoniaku su hidroperoksidu; liekanas ištirpina, veikdami konc. $HCl +$ konc. HNO_3 mišiniu, gautąjį tirpalą išgarina iki sauso ir likusią substanciją pavartoja reakcijoms teluriui identifikuoti (žiūr. § 27).

(ii) § 143-jo filtrato likusią dalį suvartoja reakcijai (pagal § 73 nurodymus) vanadžiui identifikuoti[104].

(iii) Volframui identifikuoti su § 143-jo nuosėdomis atlieka reakciją su alavo 2-chloridu pagal § 47-jo nurodymus[105].

§ 145. § 142-jo filtrato ištyrimas. — Minėtame § 142-jo pačioje pradžioje filtrate gali likti volframo, jei tik jame būtų fosforo ar arseniko rūgšties[106]. Tokiais atvejais (t. y. aptikus kal-

[103] Jei tiriamojoj substancijoj būtų dar ir arseniko, tai reakcijų sąlygomis susidarytų čia arseniko rūgšties, kuri, lygiai kaip ir fosforo rūgštis sulaiko volframą tirpale. Tokiais atvejais tenka atskirti arseniko rūgštis tuo pačiu būdu, kaip atskiramą yra ir fosforo rūgštis (žiūr. § 49 pastabą).

[104] Nesant molibdeno, reikia pavartoti reakcija su hidroperoksidu (žiūr. § 72).

[105] Kadangi molibdeno pėdsakai vis dėlto galėjo likti čia drauge su volframu, tai, molibdeno esant, vartoja § 47-jo reakcijos antrąjį variantą.

[106] Visai galimas dalykas, kad fosforo, event. arseniko rūgšties ir nepasiseks čia konstatuoti, nors jos ir būtų originalioje tiriamojoje substancijoj, kadangi žymi jos dalis gali pereiti į titano bei aliuminio grupes.

bamame filtrate fosforo ar arseniko rūgštį) garina skystimą, iki pasirodys sunkūs sieros rūgšties garai, o paskui iki sauso; liekanas dabar apipila konc. HCl[107] ir vėl visa garina iki sauso. Su taip paruoštąja substancija atlieka volframo identifikuojamąją reakciją pagal § 47-jo nurodymus[108].

§ 146. Titano grupės ištyrimas. — (i) Kadangi, tam tikroms elementų kombinacijoms esant, vanadis (visas ar tik iš dalies) vis dėlto gali patekt į titano grupės nuosėdas, taigi ir čia tenka atlikti vanadžio identifikuojamos reakcijos. Šiam reikalui § 141-jo nuosėdas pakartotinai garina su konc. H_2SO_4 ir ataušinę mišinį, labai mažą jo dalį perkelia į atskirą indą; į sakytąją atskirtą substancijos dalį pila konc. HNO_3, visa garina beveik iki sauso ir paskui atlieka su ją vanadžiui identifikuoti reakcijas pagal § 72-jo ar § 73-jo nurodymus.

(ii) Titanui identifikuoti, vanadžio nesant, galima pasinaudoti § 107-jo (iii), § 94-jo, § 89-jo reakcijomis; vanadžio esant, tenka arba atskirti iš pradžių vanadis pagal § 86-jo (iii) nurodymus, arba pavartoti § 95-jo reakcija.

(iii) Cirkoniui identifikuoti tenka pasinaudoti § 107-jo reakcija; be to, čia kartais gerai tinka ir § 105 ar 106-jo reakcijos.

(iv) Bismutui identifikuoti, vanadžio nesant, tiesiog pavartoja stanitų reakciją (žiūr. E. K. A. § 196). Vanadžio esant, tenka pirmiau redukuoti tiriamoji substancija metaliniu cinku, nuosėdos išplauti vandeniu, paskui amoniako ir hidroperoksido mišiniu; taip paruoštos nuosėdos (likusi neištirpusi metalinio cinko dalis ir bismutas) reikia ištirpdyti druskos rūgšty, pridedant truputį azoto rūgšties; su tokiu tirpalu jau galima atlikti bismutui identifikuoti reakcija.

[107] Esant čia vanadžio, gali atsirasti žalia ar mėlyna $VOCl_2$ spalva.
[108] Ir šioj vietoj galima kartais užtikti molibdeno pėdsakų.

III Skyrius.

Aukso grupė. Likusi netirpi substancija.

§ 147. **Bendrieji nuostatai.** — Hidroperchlorato-$HClO_4$, o paskui skruzdžių rūgšties neištirpdytą substanciją veikia soda virimo temperatūroj, sulfatams, fluoridams ir kai-kuriems kitiems junginiams suardyti; pasidarę karbonatai suardomi rūgštimis, o aukso grupės metalai veikiami aqua regia; jei ir po to liks neištirpusios substancijos, tai ji galutinai suardoma atskiroj operacijoj.

§ 148. **Sodos veikimas.** — § 140-jo nuosėdas (aukso grupę ir nesuardytą netirpią substanciją) perkelia į 150 ccm tūrio Erlenmeyr'io kolbutę, prideda 3-N sodos tirpalo 50 ccm; mišinį užvirina ir suleidžia su kietos sodos 10 gr. Kolbutę dabar užkemša guminiu kamščiu su įstatytu stikliniu vamzdžiu 60 cm ilgio ir 0,8 cm skersmens[109] ir visą mišinį virina 15—20 minučių, paskui filtruoja jį per užgrūdytą filtrą, o nuosėdas plauna ant filtro karštu vandeniu, atmesdami filtratą ir perplaunamąjį skystimą. Likusią ant filtro dirbamąją substanciją pakartotinai veikia karšta 2-N druskos rūgštimi; tuo būdu gauna tirpalą[110] ir, be to, ant filtro liekanas.

Liekanos. — Aukso grupė ir likusi netirpi substancija.

Tirpalas. — Sodos suardytoji dalis tiriamosios substancijos (rezervuoja tolesniam sisteminn-

---

[109] Toksai vamzdis veikia čia kaipo šaldytuvas ir sulaiko, sakysime, lakų gyvsidabrį.

[110] Į tirpalą pereina, antai, kai-kurie fluoridai, sulfatai. Reikia tačiau pažymėti, kad torio fluoridas, dehidratuotas chromo sulfatas vis dėlto liks čia nuosėdose: dalis kalcio fluorido ir bario sulfato taip pat gali likti nesuardyta.

gam analiziui, nesujungdami su § 139-jo filtrato, t. y. su V — XIII grupėmis[111]).

§ 149. Aukso grupės atskyrimas. — § 148-jo liekanas perkelia į lėkštelę ir veikia konc. HNO_3 (5 — 9 ccm) ir konc. HCl (3—4 ccm) mišiniu ir laiko visą substanciją ant vandens pirties 10—15 minučių, o paskui atsargiai garina tiesiog ant liepsnos, iki liks skystimo 0,5—1,5 ccm[112]. Pagaliau visa praskiedžia vandeniu ir filtruoja.

Filtratas. — Aukso grupė.

Nuosėdos. — Likusi neištirpusi substancija.

§ 150. Aukso grupės ištyrimas. — Jei § 149-jo filtratas būtų bespalvis, reikalinga iš pradžių patirti, ar yra bent kurio aukso grupės metalo; šiam reikalui suleidžia $\frac{1}{5}$—$\frac{1}{10}$ dalį sakyto filtrato su keletu lašų 1-N alavo chlorido tirpalo ir laiko tai 2—4 minutes; pilkos bei juodos nuosėdos, ar viena tik purpuro, ar oranžinė, ar, pagaliau, tamsi spalva rodys aukso grupę esant. Pradėdami aukso grupės ištyrimą, pirmon galvon daro pastangų platinai atskirti nuo aukso bei gyvsidabrio. Atskiriamoji operacija atliekama šiuo būdu: § 149-jo filtratą suleidžia su konc. HCl 1 lašu[113], gerai suplaka dalomame piltuvėly su gryno etilo acetato 10 ccm, nuleisdami paskui vandeninį sluoksnį ir dar kartą suplakdami švariame dalomame piltuvėly su nauja etilo acetato porcija; etilo acetato ekstraktuose susitelkia beveik visas auksas bei gyvsidabris, o van-

[111] Negalima suleisti tirpalo su bendru analizuojamuoju skystimu, nes tąsyk būtų įvesta natrio (iš sodos); tačiau atskirų grupių nuosėdos galima sujungti su atatinkamomis bendros analizuojamosios substancijos nuosėdomis.

[112] Garinti reikia labai atsargiai, kad dirbamoji substancija nebūtų perkaitinta.

[113] Druskos rūgšties rekaiinga čia dėti, kad būtų tikra, jog gyvsidabris bei auksas gali būti čia tik chloridų pavidalu; antra vertus, reikia stropiai vengti bent kiek didesnių chloridų (HCl ir pan.) kiekių, nes tuomet gręsia pavojus jonams $-[HgCl_4]^{--}$ susidaryti, kurie jau nesiduoda etilo acetato ekstraguojami.

deniniame tirpale lieka beveik visa platina. Vandeniniam tirpale galima aptikti platina pagal § 34-jo nurodymus, o etilo acetato ekstrakte, išgarinus jį, galima aptikti auksas bei gyvsidabris pagal E. K. A. § 250-jo nurodymus.

Pažymėtina, jog platina galima aptikti, ir neatskiriant jos nuo aukso ar gyvsidabrio, jei tik būtų pasinaudota § 38-jo reakcija.

§ 151. Netirpios substancijos galutinis suardymas ir ištyrimas. — (i) § 149-jo likusią neištirpdytą substanciją iš pradžių veikia ant filtro[114] šiltu konc. amoniaku, sidabrui ekstraguoti. Surinktą ekstraktą virina, kad pašalintų didesnę dalį amoniako, paskui suleidžia su 2-N HCl 2 — 3 lašais ir su acto rūgštimi iki rūgščios reakcijos; baltos drumzlės rodys sidabro esant. Jei sidabrui identifikuoti reakcija duotų teigiamųjų rezultatų, sakytą § 149-jo likusią neištirpdytą substanciją plauna konc. amoniaku, kol sidabras visai bus pašalintas.

(ii) Jei atpalaidota nuo sidabro haloidido sakytoji netirpi substancija būtų nemetalinio pavidalo, suardo ją tokiu, antai, būdu.

Netirpią substanciją drauge su popieriniu filtru sudeda ant tiglio dangčio ir sudegina filtro popierį[115], o paskui visa įneša mažomis porcijomis į sulydytą kvarco tigly kalio disulfatą-$K_2S_2O_7$[116]. Uždengę tiglį dangčiu, kaitina jį iki tamsaus raudonumo kaitros ir laiko tokioj temperatūroj 20 minučių. Ataušinę tiglį, mentele ar tiesiog peiliuku iškrapšto lydinį, perkelia į porcelieninį grūstuvą ir sumala labai smulkiai. Tuo būdu gautus miltelius deda į lėkštelę, apipila šalto vandens 25 ccm ir laiko tai, kol nebeliks didesnių neištirpusių gabalėlių. Visą mišinį filtruoja, rezervuodami

[114] Jei likusios neištirpusios substancijos būtų daug, tai operacija su amoniaku atlieka porcelieninėj lėkštelėj.

[115] Filtro popieris turi būti laisvas nuo mineralinių junginių (žiūr. E. K. A. § 79).

[116] Kalio disulfato ima iki 10 gr.

[117] Liekanose gali būti: sulfatai, fluoridai, silikatai, alavo 2-oksidas, silicio ir volframo oksidai.

gaunamąjį filtratą, o liekanas perkelia į lėkštelę, apipila konc. HCl 5—10 ccm ir, apvožę lėkštelę, laiko ant vandens pirties ilgesnį laiką; mišinį paskui išgarina iki 1 ccm tūrio, praskiedžia vandens 5 ccm ir filtruoja. Gautąjį čia filtratą suleidžia drauge su anksčiau gautuoju šioj operacijoj filtratu ir analizuoja atskirai pagal sistemingą analizio eigą. Liekanas[117] dabar veikia hidrofluoridu pagal § 140-jo nurodymus, filtruoja ir gauna filtrate Si, W fluoridų (kompleksinių), o liekanose dar truputį silikatų, paskui alavo 2-oksido, bario bei chromo sulfatų, švino, stroncio ir kalcio fluoridų; sakytos rūšies liekanas virina su soda pagal § 148-jo nurodymus, filtruoja (filtratą atmeta) ir tuo būdu gauna naujų liekanų, kuriose gali būti švino, bario, stroncio, kalcio karbonatų, chromo hidroksido ar sulfato, kai kurių silikatų ir alavo 2-oksido. Gautus karbonatus, event. chromo hidroksidą tirpina druskos rūgšty, o likusią netirpią substanciją (chromo sulfatą, silikatus, alavo 2-oksidą) lydo su natrio peroksidu (žiūr. E. K. A. § 189). Jeigu ir čia liktų netirpios substancijos, tai veikia ją aqua regia, mišinį garina beveik iki sauso, apipila vandeniu ir keletu lašų druskos rūgšties ir sujungia su kita substancijos dalimi, gautąja iš natrio peroksido lydinio; visą tokį mišinį veikia H_2S-dujomis slėgiamojoj bonkutėj, paskui laiko sakytąją bonkutę verdančiame vandeny, vėliau bonkutę aušina, prideda vandens, prileidžia į šaltą skystimą dar H_2S-dujų ir pagaliau filtruoja; filtrate ieško aliuminio, nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupių, o liekanose kitų grupių pagal sistematingą analizio eigą.

(iii) Jei atpalaidota nuo sidabro haloidido pažymėtoji (žiūr. to paties § skyrių (i)) netirpi substancija būtų metalinio pavidalo, tiesiog lydo ją su natrio peroksidu ir su lydiniu pasielgia anksčiau (žiūr. to paties § skyrių (ii)) išdėstytu būdu.

IV Skyrius.

Sidabro, telurio, ir vario grupės.

§ 152. **Bendrieji nuostatai.** — Likęs nuo volframo grupės filtratas (žiūr. § 139) veikiamas hidrobromidu-HBr, sidabrui ir didesniems švino kiekiams atskirti; gautasis čia filtratas veikiamas hidrosulfidu-H_2S, kuris išskiria telurio bei vario grupes; telurio grupė atskiriama, ištirpinant ją natrio sulfidu.

§ 153. **Sidabro grupės atskyrimas ir ištyrimas.** — § 139-jo filtrato 10—12 ccm suleidžiama su nedideliu hidrobromido-HBr pertekliumi; mišinys suplakamas, laikomas 5 min. ir filtruojamas. Nuosėdos tiriamos pagal E. K. A. § § 138, 139[118] nurodymus, o filtratas paleidžiamas į žemiau nurodomas operacijas.

§ 154. **Telurio bei vario grupių atskyrimas.** — Atpalaidotą nuo sidabro (žiūr. § 153) dirbamąjį tirpalą garina ant nedidelės liepsnos, kol iš karto paliauna ėję dujų burbulai, kai tik tirpalas bus nukeltas nuo liepsnos[119]; tai atlikę, prideda 2 tūriu vandens ir 1 tūrį 2-N amonio chlorido, visa perkelia į mėgintuvą, kurį įstato į verdantį vandenį. Praleidę 10 min. hidrosulfido-H_2S dujų srovę[120], aušina dirbamąjį mišinį, paskui vėl prisotina jį hidrosulfidu-H_2S. Pagaliau pridėda tiek šalto vandens, kad susidarytų rūgšties koncentracija

---

[118] Tenka tik priimti domėn, jog čia jau nebėra gyvsidabrio.

[119] Toksai staigus burbulų pranykimas rodys čia skruzdžių rūgštį esant jau suardytą. Kalbamomis sąlygomis susidaro maždaug 9-N hidroperchlorato tirpalas. Skystimas toliau koncentruoti būtų kenksminga, nes aukštesnės koncentracijos hidroperchlorato tirpalas pigiai galėtų oksiduoti manganą, geležį, chromą, vanadį.

[120] Dujų srovė neturi būti stipri.

0,3 — 0,5-N[121], vėl prisotina hidrosulfidu-H_2S, laiko 15 min., filtruoja.

Nuosėdos. — Telurio ir vario grupės.

Filtratas. — Visos kitos (VIII—XIII) grupės.

Pastaba. — Jei filtratas būtų mėlynos spalvos, tai rodytų esant čia neatskirtą molibdeną[122]. Molibdenas tąsyk reikia pašalinti, veikiant sukoncentruotą filtratą hidrosulfidu slėgiamojoj bonkutėj pagal § 56-jo pastabos nurodymus.

§ 155. Telurio ir vario grupių ištyrimas. (i) § 154-jo nuosėdas veikia natrio sulfido-Na_2S tirpalu; telurio grupė ištirpsta, o vario grupė lieka nuosėdose.

(iii) Vario grupės nuosėdas tirpina azoto rūgšty ir paskui tiria pagal E. K. A. §§ 241 — 251 nurodymus.

(ii) Gautąjį šarmingą tirpalą parūgština druskos rūgštimi; teluris ir molibdenas eina čia į nuosėdas. Ištirpinę kalbamąsias nuosėdas HCl + + HNO_3 mišiny, gautąjį tirpalą pavartoja reakcijoms teluriui ir molibdenui identifikuoti pagal § 144-jo (i) nurodymus[123].

---

[121] Reikalingo vandens kiekis pigu apskaičiuoti, jei turėti galvoj, jog, pašalinus skruzdžių rūgštį, hidroperchlorato koncentracija tapo maždaug 9-N.

[122] Tai gali atsitikti tik tąsyk, jei § 139-jo filtrate būtų fosforo rūgšties.

[123] Jei selenas ir arsenikas nebūtų atskirti einant § 136-jo nurodymais, tai arseniko dalis patenka į volframo grupę, o dalis į telurio grupę, selenas beveik visas patenka į telurio grupę. Tokiais atvejais ištirpintas telurio grupės nuosėdas pakartotinai garina drauge su konc. druskos rūgštimi, atskiria seleną pagal § 7-jo nurodymus, telurį — § 19-jo pastaboj išdėstytu būdu, o molibdeną identifikuoja pagal § 59-jo reakciją. Arsenikas geriausia aptikti jau analizio pradžioj iš originalios tiriamosios substancijos, pavartojant reakciją su šarmais ir metaliniu aliuminiu ir pagaunant pasidarantį arseniko hidridą gyvsidabrio 2-chlorido suvilgytu popierėliu (žiūr. § 137-jo pastabos (ii) skyrių).

V Skyrius.

Aliuminio, nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupių atskyrimas bei ištyrimas.

§ 156. **Bendrieji nuostatai.** — Atpalaidotą nuo I—VII grupių filtratą (žiūr. § 154) veikia amoniaku-NH_3 ir hidrosulfidu-H_2S, event. geležies (III) nitratu bei amonio acetatu, aliuminio, nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupėms atskirti; į filtratą nuo sakytųjų grupių nuosėdų patenka XII ir XIII grupės, kurias tiria pagal E. K. A. §§ 461—483 ir §§ 519—548 nurodymus.

§ 157. **Geležies (III) nitrato bei amonio acetato veikimas.** — Iš pradžių atlieka reakcijas geležiai ir fosforo rūgščiai identifikuoti (žiūr. E. K. A. § 396 ir § 390), o paskui reakciją su amonio acetatu bei geležies (III) nitratu. Kalbamąją reakciją atlieka šitokiu būdu.

Įrodžius esant geležies, dedama pastangų jai oksiduoti; šiuo tikslu tiriamąjį skystimą virina ilgą laiką hidrosulfidui--H_2S pašalinti, o paskui suleidžia su bromu[124] ir vėl virina, kol visai pranyks bromo kvapas. Taip paruoštąjį skystimą dabar suleidžia su 6-N amoniako 4 ccm[125], o paskui su 3-N amonio acetato 15 ccm ir visa virina 2 min. Ataušintą dirbamąjį mišinį suleidžia su 3-N geležies (III) nitrato tirpalu, pridėdami reagento porcijomis po 1 ccm, iki skystimas pasidaro raudonas, ir paskui dar 3 ccm perteklių. Mišinį vėl virina 2 min. ir paskui laiko jį 2 min. Jei nuosėdos dar nebūtų koaguliuotos ir skystimas virš nuosėdų būtų drumzlėtas, prideda dar truputį 6-N amoniako ir vėl

---

[124] Bromas reikia pilti lašais ir tai labai atsargiai!

[125] Reakcija lakmaus atžvilgiu vis dėlto turi likti silpnai rūgšti.

virina 2 min. Pagaliau visą dirbamąjį mišinį dar karštą filtruoja, pasinaudodami siurbiamąja stikline. Labai svarbu, kad filtruojamuoju metu dirbamasis mišinys būtų karštas. Be to, filtratas turi būti visai skaidrus; o jei filtratas būtų drumzlėtas, vėl suleidžia su amoniaku ir paskui su acto rūgštimi, pridėdami pastarojo reagento tik tiek, kiek reikalinga, kad mėlynas lakmaus popierėlis imtų rausti; pagaliau filtratą užvirina ir vėl filtruoja.

Pastaba. — Labai ilgas ar smarkus virinimas būtų čia kenksmingas, kadangi nuosėdos gali virsti labai smulkia suspensija, kuri sunkiai tesiduoda filtruojama. Antra vertus, filtruojamasis mišinys reikia palaikyti karštas, nes tik tuomet jis bus gerai koaguliuotas; nuosėdoms plauti taip pat reikia vartoti tik karštas vanduo.

Nuosėdos. — Geležis, chromas, vanadis, volframas, aliuminis, cirkonis, titanas, fosforo rūgštis (hidroksidai, kompleksiniai oksiacetatai, fosfatai); be to, čia gali būti cinko, kobalto, nikelio, berilio, urano nedideli kiekiai ir dar, jei būtų fosforo rūgšties, kiek retųjų žemių elementų.

Filtratas. — XII ir XIII grupės, žymi dalis mangano, cinko, kobalto, nikelio, urano, berilio, retųjų žemių elementų ir, be to, dar chromo nedideli kiekiai.

§ 158. § 157-jo nuosėdų suskirstymas. — § 157-jo nuosėdas tirpina 6-N druskos rūgšty, garina iki mažo (1 ccm) tūrio, likusią substanciją suleidžia su 6-N druskos rūgšties 10 ccm, mišinį keletą sykių stropiai suplaka su lygiu etero[126] tūriu, eterinį sluoksnį atskiria dalomuoju piltuvu ar pipete su gumine žarnele. Gautąjį druskos rūgšties sluoksnį dar sykį suplaka su eteru ir atskiria eterinį sluoksnį. Eteriniam sluoksniui vis dar esant geltonam, dar kartą plauna

[126] Eteras reikia pirmiau suplakti su dvigubu 6-N druskos rūgšties kiekiu ir paskui atskirti nuo druskos rūgšties.

druskos rūgšties sluoksnį eteru. Gautąjį eterinį ekstraktą atmeta, o druskos rūgšties sluoksnį suleidžia su konc. azoto rūgšties 2 ccm ir visa tai garina iki sauso. Dirbamąją substanciją dabar praskiedžia vandens 10 ccm, suleidžia su 6-N natrio šarmais iki šarmingos reakcijos ir perkelia į nikelio ar platinos tiglį. Tiglį įstato į lėkštelę su šaltu vandeniu ir beria į tiglį sauso Na_2O_2 1—3 ccm, nuolat maišydami visą dirbamąją substanciją, paskui virina 5 min., vis pridėdami po truputį vandens, kad skystimo tūris liktų tigly pastovus. Pagaliau praskiedžia mišinį iki 40 ccm, užvirina jį, aušina, filtruoja per užgrūdytą filtrą, pavartodami siurbiamąją stiklinę, ir perplauna nuosėdas karštu vandeniu.

Nuosėdos. — Cirkonio grupė ir iš dalies retųjų žemių elementų grupė; be to, cinko, kobalto, nikelio nedideli kiekiai.

Filtratas. — Chromas, vanadis, volframas, aliuminis; be to, urano, berilio, cinko nedideli kiekiai.

§ 159. § 157-jo filtrato suskirstymas. — § 157-jo filtratą suleidžia su 6-N amoniaku, pridėdami reagento tiek, kad dirbamasis mišinys, būdamas suplaktas, turėtų ryškų amoniako kvapą; paskui deda dar amoniako 2 ccm pertekliaus ir visa šildo, iki užvirs. Dabar į dirbamąjį mišinį leidžia, suplakdami, silpną H_2S-dujų srovę, iki mišinys įgaus ryškų hidrosulfido kvapą. Jei skystimas neturėtų dabar šarmingos reakcijos, tai prideda dar 6-N amoniako; pagaliau visa šildo, iki užvirs, ir filtruoja per užgrūdytą filtrą, vartodami siurbiamąją stiklinę. Nuosėdas plauna ant filtro praskiestu amonio sulfidu.

Nuosėdos. — Berilis, retųjų žemių elementai, manganas, cinkas, kobaltas, nikelis, uranas, chromo nedideli kiekiai.

Filtratas. — XII bei XIII grupės.

§ 160. Aliuminio, nikelio, retųjų žemių elementų grupių išskyrimas. — § 159-jo nuosėdas perkelia į lėkštelę, suleidžia su 1-N HNO_3 5—10 ccm, visa stropiai maišo ir paskui šildo, iki užvirs. Jei čia liktų juodų nuosėdų, veikia konc. azoto rūgšties 1—3 ccm, virina, nufiltruodami atpalaidotą sierą, ir sukoncentruoja tirpalą iki 1 ccm. Dabar prideda vandens 10 ccm, paskui 6-N natrio šarmų iki šarmingos reakcijos ir dar 1—2 ccm pertekliaus. Perkėlę visa į nikelio ar platinos tiglį, suleidžia su vandens 10—20 ccm. Tiglį įstato į lėkštelę su šiltu vandeniu ir beria į tiglį sauso Na_2O_2 1—3 ccm, nuolat maišydami dirbamąją substanciją, paskui virina 5 min., vis pridėdami vandens, kad skystimo tūris tigly liktų pastovus. Pagaliau praskiedžia mišinį iki 40 ccm, užvirina jį, aušina, filtruoja per užgrūdytą filtrą, pavartodami siurbiamąją stiklinę, ir perplauna nuosėdas karštu vandeniu.

Nuosėdos. — Nikelio ir retųjų žemių elementų grupės; be to, kiek cinko.

Filtratas. — Berilis, chromas, cinkas, uranas.

Sujungdami kalbamąjį filtratą drauge su § 158-jo filtratu, gauna sujungtąjį filtratą — aliuminio grupę.

Visa operacijų eiga gali būti schematiškai atvaizduota 85-me puslapy dedamojoj lentelėj.

II LENTELĖ

Aliuminio, nikelio, cirkonio, retųjų žemių elementų grupių atskyrimas.

Atskyrę I—VII grupes (gavę § 154-jo filtratą), atlieka geležiai ir fosforo rūgščiai identifikuoti reakcijas; paskui tirpalą virina, suleidžia su bromu, veikia amonio acetatu bei geležies III nitratu (žiūr. § 157) ir filtruoja.

Nuosėdos. — *Fe, Cr, V, W, Al, Zr, Ti, fosforo rūgštis; iš dalies Zn, Co,* Ni, *Be, U ir retųjų žemių elementai.*

Tirpina druskos rūgšty ir geležį ekstraguoja eteru. Likusį tirpalą garina drauge su azoto rūgštimi, paskui virina drauge su natrio šarmais ir peroksidu ir filtruoja.

Nuosėdos. — *Cirkonio grupė; iš dalies retųjų žemių elementai, Co, Ni ir Zn.*

Filtratas. — *Aliuminio grupė drauge su fosforo rūgštimi.*

Filtratas. — *Mn, Zn, Co,* Ni, *U, Be, retųjų žemių elementai, XII ir XIII grupių elementai; iš dalies Cr.*

Veikia amoniaku ir hidrosulfidu ir filtruoja.

Nuosėdos. — *Mn, Zn, Co, Ni, U, Be, retųjų žemių elementai; iš dalies Cr.*

Tirpina azoto rūgšty, garina, paskui virina drauge su natrio šarmais ir peroksidu ir filtruoja.

Filtratas. —

Nuosėdos. — *Nikelio grupė, retųjų žemių elementų grupė, iš dalies Zn.*

Filtratas. — *XII ir XIII grupės.*

Rezervuoja tolesniam analiziui.

Aliuminio grupė.

§ **161. Chromo, urano, vanadžio ir volframo atskyrimas nuo aliuminio, cinko ir berilio.** — Sujungtąjį § 160-jo filtratą. (Cr, U, V, W, Al, Be, Zn ir fosforo rūgštis natrio druskų pavidalu) suleidžia su 6-N azoto rūgštimi[127], pridėdami reagento mažomis porcijomis iki rūgščios reakcijos, suplakdami dirbamąjį tirpalą ir jį aušindami. Tirpalą praskiedžia iki 100 ccm ir perkelia į 120—200 ccm tūrio Jenos stiklo bonkutę. Dabar į tirpalą deda sauso $NaHCO_3$ 1,5 gr ir 3% H_2O_2 1 ccm[128], užkemša stropiai bonkutę, aprišdami dar viela, ir deda ją indan su šiltu vandeniu, kurį paskui užvirina ir laiko virimo temperatūroj 20—20 min. Pagaliau aušina bonkutę, pridėdami indan šalto vandens, filtruoja visą dirbamąjį mišinį, pavartodami siurbiamąją stiklinę, jei tik būtų daug nuosėdų, ir stropiai perplauna vandeniu.

Filtratas. — Chromas, uranas, vanadis, volframas[129], fosforo rūgštis natrio druskų pavidalu.

Nuosėdos. — Aliuminis, cinkas, berilis[130].

Aliuminio grupės pirmosios dalies (Cr, U, V, W) ištyrimas.

§ **162. Chromo išskyrimas ir identifikavimas.** Filtratą nuo $NaHCO_3$ (žiūr. § 161) suleidžia su 6-N HNO_3 iki rūgščios reakcijos, mišinį neutralizuoja, o paskui dar suleidžia su 6-N HNO_3 2 ccm; taip paruoštąjį mišinį dabar sulei-

[127] Azoto rūgštis turi būti čia lygiai, kaip ir § 162-jo operacijose, palaida nuo hidronitrito-HNO_2, kuris galėtų redukuoti 6-valentį chromą.

[128] Jei anksčiau atliktųjų reakcijų eigoj 6-valentis chromas (nors tik iš dalies) būtų redukuotas iki 3-valenčio, hidroperoksido ir natrio hidrokarbonato mišinys vėl oksiduoja 3-valentį chromą.

[129] Volframas patenka čia, suprantamas dalykas, tik tuomet, jei originalioje substancijoj buvo fosforo rūgšties.

[130] Esant aliuminio ar berilio didelių kiekių, į nuosėdas patenka urano iki 5 mgr, todėl nuosėdose reikia tokiais atvejais ieškoti ir urano.

džia su 1-N švino nitrato pertekliumi ir visa laiko 15—20 min., o paskui filtruoja.

Filtratas.—Uranas, vanadis, volframas, fosforo rūgštis.

Nuosėdos.—Chromas (švino chromato pavidalu).

Chromui patikrinti nuosėdas tirpina ant filtro azoto rūgštimi (palaida nuo hidronitrito-HNO_2!) ir su gautuoju tirpalu atlieka, sakysime, E. K. A. § 369-jo reakciją.

§ 163. Urano išskyrimas ir identifikavimas.—§ 162-jo filtratą atpalaiduoja nuo švino, paveikę hidrosulfidu, skystimą paskui virina hidrosulfidui pašalinti, dar pila bromo ir vėl virina, iki pranyks bromo kvapas, pagaliau nufiltruoja drumzles. Gautąjį šiuo būdu tirpalą (arba tiesiog § 161-jo filtratą, jeigu tik nebuvo chromo ir nebuvo reikalo vartoti švino nitrato) garina iki 30—40 ccm; tirpalą ataušinę, neutralizuoja jį 6-N amoniaku, suleidžia paskui su 6-N acto rūgšties 5ccm ir su 1-N Na_2HPO_4 15 ccm ir visa užvirina; baltos nuosėdos rodys urano esant. Palaikę dirbamąjį mišinį 10—15 min., filtruoja jį ir plauna ant filtro 1-N amonio nitratu.

Nuosėdos.—Uranas.

Filtratas.—Vanadis, volframas.

Uranui patikrinti sakytas nuosėdas tirpina karštoj 6-N druskos rūgšty, tirpalą garina ir atlieka § 80-jo reakciją.

§ 164. Vanadžio pažinimas.—§ 163-jo filtratą suleidžia su konc. amoniaku, į mišinį leidžia 10—15 min. H_2S-dujų (raudona ar violetiniai raudona spalva rodys jau vanadį esant, jei tik molibdeno iš tikrųjų čia nebeliko). Dabar mišinys parūgštinamas 6-N azoto rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos[131] ir šildomas beveik iki virimo temperatūros. Pasidariusios čia nuosėdos nufiltruojamos.

---

[131] Azoto rūgšties reikia pilti čia mažomis porcijomis, kad neišsiskirtų WS_3.

Nuosėdos.—Vanadis sulfidų pavidalu.
Filtratas.—Volframas.

Vanadžiui patikrinti sakytas nuosėdas tirpina konc. azoto rūgšty ir su gautuoju tirpalu atlieka § 72-jo ar § 73-jo reakcijas.

§ 165. Volframo pažinimas.—Jei § 154-jo filtrate buvo aptikta fosforo rūgštis (žiūr. § 157), tai § 164-jo filtrate gali būti volframo. Tokiais atvejais iš pradžių pašalina fosforo rūgštį (žiūr. § 49-jo pastabą), o paskui atlieka reakciją su alavo chloridu § 47-jo nurodymais.

§ 166. § 161-jo filtrato (chromas, uranas, vanadis, volframas) ištyrimo eigos 2-asis variantas. — (i) Chromas identifikuojamas tiesiog § 161-jo filtrate pagal E. K. A. § 369-jo reakciją.

(ii) Uranas identifikuojamas tiesiog § 161-jo filtrate pagal § 80-jo reakciją.

(iii) Vanadis identifikuojamas tiesiog § 161-jo filtrate pagal §§ 72 ir73 reakcijas, jei tik chromatai bus suardyti hidroperoksidu ar konc. druskos rūgštimi; be to, čia tinka dar tokia reakcija: § 161-jo filtrato dalį garina drauge su konc. druskos rūgšties pertekliumi iki mažo tūrio, paskui suleidžia su konc. azoto rūgštimi ir vėl garina iki labai mažo tūrio (sakysime, iki keleto lašų); dabar dirbamąją substanciją suleidžia su amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos, o gautąjį tirpalą (event. nupylę jį nuo nuosėdų) suleidžia su benzidino acetato 1 ccm; esant vanadžio, atsiranda melsva, event. mėlynai žalia spalva.

Aliuminio grupės antrosios dalies (Al, Zn, Be) ištyrimas.

§ 168. Berilio atskyrimas ir identifikavimas. — § 161-jo nuosėdas tirpina konc. acto rūgšty ir ekstraguoja berilį chloroformu § 116-jo nurodymais. Beriliui identifikuoti tinka reakcija su tetraoksiantrachinonu (žiūr. § 117).

§ 169. **Aliuminio bei cinko identifikavimas.** — Atskyrę berilį, likusią substanciją tirpina konc. azoto rūgšty, pašarmina amoniaku, virina ir paskui filtruoja.

(i) Filtratą mėgintuvėly parūgština acto rūgštimi ir suleidžia su skaidriu H_2S-vandeniu, mėgintuvėlį tuojau užkemša kamsčiu, purto ir laiko 5—10 minučių. Baltos drumzlės rodys esant cinko.

(ii) Su gautomis nuo amoniako nuosėdomis galima tuojau atlikti aliuminiui identifikuoti reakcijos su amoniaku, alizarinu ar pagaliau aurino trikarboksiline rūgštimi (žiūr. E. K. A. §§ 378, 381, 382); tačiau čia drauge su aliuminiu gali patekti ir urano iki 5 mgr (žiūr. 86 pusl. išnašą Nr 130); tokiais atvejais tenka iš pradžių atskirti uranas, veikiant ištirpintas druskos rūgšty nuosėdas naujai pagamintu 1% $NaHCO_3$ tirpalu[132] ir nufiltruojant mišinį; į filtratą pereina čia uranas, o į nuosėdas — palaidas nuo urano aliuminis.

Nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupės.

§ 170. Nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupės patenka į § 158-jo ir § 160-jo nuosėdas Tačiau šių nuosėdų patartina nejungti iš karto, nes patogu yra pirmiau atskirti manganas, kad drauge su juo nenueitų į nuosėdas ir titanas; be to, reikia priimti domėn ir tai, kad titanas nesiduoda sklandžiai atskiriamas nuo cinko, kobalto, nikelio, kai veikiama hidrosulfidu acto rūgšties bei natrio acetato mišiny. Taigi, iš pradžių tenka čia paleist į operacijas tik § 160-jo nuosėdas.

[132] 1% $NaHCO_3$ reikia paimti iki 20 ccm ir visas mišinys šildyti iki virimo temperatūros.

§ 171. **Mangano atskyrimas.** — § 160-jo nuosėdas tirpina 6-N druskos rūgšty, skaidrų skystimą garina beveik iki sauso, o likusią substanciją vėl garina drauge su konc. azoto rūgštimi iki 1 ccm tūrio. Taip paruoštąją substanciją perkelia į Erlenmeyer'io kolbutę, pripylę dar konc. azoto rūgšties (lyg. sv. 1,52) 10 ccm, pačią kolbutę įstato į stiklą su verdančiu vandeniu, deda mažomis porcijomis smulkiai sutrinto kalio chlorato $KClO_3$ 0,5 ccm ir visa laiko 2—3 minutes vandens virimo temperatūroj. Jei čia atsirastų nuosėdų (MnO_2), tai deda dar smulkiai sutrinto kalio chlorato porcijomis po 0,5 ccm, kiekvieną kartą šildydami dirbamąjį mišinį. Pagaliau, nusodinę visą manganą, filtruoja, pavartodami filtruojamąjį tiglį ir siurbiamąją stiklinę.

Nuosėdos. — Manganas (mangano 2-oksido pavidalu).

Filtratas. — Nikelio grupė (tik be mangano), retųjų žemių elementų grupė, cinko maži kiekiai.

Su nuosėdomis galima atlikti manganui identifikuoti reakcija (žiūr. E. K. A. § 314).

§ 172. **Kobalto, nikelio, cinko atskyrimas nuo retųjų žemių elementų.** — § 171-jo filtratas garinamas iki 1—2 ccm tūrio, paskui suleidžiamas su 6-N amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos.

(i) Jei nuosėdų čia neatsirastų, tai rodytų, kad retųjų žemių elementų nėra; tuomet iš pradžių išskiria kobalto, nikelio, cinko sulfidų nuosėdas, paveikę hidrosulfidu-H_2S ir amoniaku, o paskui gautąsias nuosėdas tiria, sakysime, E. K. A. §§ 403—410 nurodymais.

(ii) Jei vis dėlto amoniakas būtų padaręs nuosėdų, tai iš dirbamojo mišinio išskiria kobalto, nikelio, cinko sulfidus. Šią operaciją atlieka tokiu, antai, būdu: dirbamąjį mišinį suleidžia su 6-N ac-

to rūgštimi iki rūgščios reakcijos ir nufiltruoja event. neištirpusias nuosėdas, kurias rezervuoja tolesniems ištyrimams, o skaidrų filtratą suleidžia su 3-N amonio acetato 10 ccm; gautąjį mišinį šildo iki 70° — 80°C ir pasotina hidrosulfidu-H_2S, leisdami dujų švelnią srovę; mišinį aušina, paskui vėl pasotina hidrosulfidu-H_2S, šildo ir dar leidžia dujų srovę; pagaliau dirbamąjį mišinį, dar karštą, filtruoja, nuosėdas plauna H_2S-vandeniu ir tiria jas, sakysime, E. K. A. §§ 403 — 410 nurodymais. Gautąjį filtratą virina hidrosulfidui pašalinti, dar kartą filtruoja atmesdami drumzles, ir suleidžia su 6-N amoniaku. Pasidariusias čia nuosėdas sujungia su anksčiau rezervuotomis nuosėdomis[133] ir su § 158-jo nuosėdomis — gauna cirkonio ir retųjų žemių elementų grupes.

§ 173. **Cirkonio ir retųjų žemių elementų grupių ištyrimas.** — Cirkonio ir retųjų žemių elementų grupių nuosėdas tirpina druskos rūgšty ir su gautuoju tirpalu atlieka operacijas, retųjų žemių elementų grupei atskirti § 123-jo ar § 124-jo nurodymais. Atskyrę retųjų žemių elementų grupę (cerį), atlieka ceriui identifikuoti reakcijas § 125-jo ar §126-jo nurodymais. Antra vertus, su kita atskirtąja substancijos dalimi atlieka cirkoniui ir titanui identifikuoti reakcijas §§ 95, 106, 107, 109 nurodymais.

Aliuminio, nikelio, cirkonio ir retųjų žemių elementų grupių ištyrimas, fosforo rūgšties nesant.

§ 174. Fosforo rūgšties nesant, atpalaidotą nuo I—VII grupių filtratą (žiūr. § 154) veikia amoniaku-NH_3 ir hidrosulfidu-H_2S; į nuosėdas pereina: aliuminis, chromas, uranas, vanadis, cinkas, berilis[134]; nikelis, manganas geležis,

[133] Čia turima galvoj nuosėdos, kurios šio § operacijoj liko neištirpusios 6-N acto rūgšty ir buvo nufiltruotos.

[134] Nesant fosforo rūgšties, volframas visas lieka § 139-jo nuosėdose.

kobaltas; cirkonis, titanas; ceris, o tirpale lieka: baris, stroncis, kalcis, magnis, natris, litis, kalis.

Gautąjį čia tirpalą analizuoja E. K. A. §§ 461—483 ir §§ 519—548 nurodymais, o nuosėdas tirpdo druskos rūgšty, paskui garina drauge su konc. azoto rūgštimi beveik iki sauso, pagaliau veikia natrio šarmais bei natrio peroksidu (žiūr. § 160) ir filtruoja.

Nuosėdos. — Manganas, geležis, nikelis, kobaltas, cirkonis, titanas, ceris, cinko pėdsakai.

Filtratas. — Aliuminis, chromas, uranas, vanadis, cinkas, berilis.

§ 175. § 174-jo nuosėdų ištyrimas. — Iš pradžių atskiria manganą § 171-jo nurodymais, o paskui išskiria kobaltą, nikelį, cinką sulfidų pavidalu § 172-jo nurodymais, pagaliau su likusiu filtratu atlieka § 172-jo ir 173-jo reakcijas cirkoniui, titanui ir ceriui identifikuoti. Geležis galima identifkuoti daug anksčiau (žiūr. § 157).

Pastaba. — Pažymėtina, jog atskiriant kobalto, nikelio, cinko sulfidus acto rūgšties tirpale, galima netekti žymios dalies titano, kadangi jis šios operacijos sąlygomis toli gražu ne visas lieka ištirpęs. Taigi, titanas, o iš dalies ir cirkonis patartina pirmiau atskirti nuo kobalto, nikelio, cinko, geležies ir cerio § 86-jo (ii) nurodymais ir tik paskui jau nusodinti sulfidai

§ 176. § 174-jo filtrato ištyrimas. — Ištyrimas čia vedamas §§ 161 — 169 nurodymais, turint tačiau galvoj, kad volframo čia nėra, kadangi, nesant fosforo rūgšties, jis visas palieka § 139-jo nuosėdose.

